

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zu Bismut- Stickstoff-Verbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Max Thomas, geb. am 13.12.1990 in Rostock

Rostock, 26.09.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2014 bis September 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel, Universität Rostock

Datum der Verteidigung: 23.01.2018

Abgabedatum: 12.02.2018

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock,

.....

Max Thomas

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Axel Schulz für das in mich gesetzte Vertrauen und die Vergabe dieses hochinteressanten Themas bedanken, die vielen interessanten Gespräche rund um die Chemie und natürlich die Durchsicht dieser Arbeit. Außerdem möchte mich dafür bedanken, dass man sich bei Problemen immer an ihn wenden kann und für die vielen von ihm organisierten und auch durchgeführten Verwaltungsaufgaben, von denen man im Labor oft genug gar nichts mitbekommt, die aber erst den reibungslosen Ablauf der Forschung ermöglichen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfram Seidel für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein Dank gilt natürlich auch Dr. Jonas Bresien, M. Sc. Rene Labbow, M. Sc. Sören Arlt, M. Sc. Kati Rosenstengel, M. Sc. Kevin Bläsing, Dr. Anne-Kristin Rölke (großzügige Chemikalienspenden) und generell allen Arbeitsgruppenmitgliedern für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen Ratschläge bei synthetischen Problemen.

Außerdem gilt mein Dank noch Dr. Alexander Villinger für die Einführung in die Einkristallröntgenstrukturanalytik und die Lösung der Einkristallstrukturen und Fr. Isabel Schicht für die Vermessung von Kristallen am Diffraktometer.

Auch möchte ich mich zusätzlich noch bei Dr. Jonas Bresien für die Wartung der Gaussian-Software für quantenchemische Berechnungen, die Bereitstellung eines Scriptes zur Verwendung dieser Software auf den Rechenclustern der Universität, sowie die große Hilfe bei Problemen mit der Software und quantenchemischen Problemstellungen im Allgemeinen bedanken. Zusätzlich Danke ich Hr. M. Sc. Sören Arlt für die Messung von Elementaranalysen und der Aufnahme von DSC-Kurven.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. Dirk Michalik, Fr. Brigitte Goronzi und Fr. Heike Borgwald für die Anfertigung von NMR-Spektren.

Zu guter Letzt bleibt mir nur noch mich bei all meinen Freuden und meiner Familie ganz herzlich zu bedanken, die mir einen enormen Rückhalt gegeben haben und für viele angenehme Stunden außerhalb des Labors verantwortlich sind.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Für die Synthese neuartiger, niedervalenter Bi(III)-N-Verbindungen wurden verschiedene Routen untersucht, wie die Eliminierung von Trimethylsilyl- (Me_3Si) oder Trimethylstannyl-Gruppen (Me_3Sn), die Synthese viergliedriger Ringsysteme (*cyclo*-1,3-Dibisma-2,4-diazane) und die Synthese von Tetrazeniden ($[\text{R-N}_4\text{-R}]^{2-}$) und deren Umsetzungen mit Bismut-Quellen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die sterisch-anspruchsvollen Gruppen Mes^* (Supermesitylen, 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) und Ter (Terphenyl, 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) und deren unterschiedliche Reaktivität. So konnte für das Terphenyl-System ein bereits für die leichteren Homologen bekannter Methyl-Triflat-Austausch beobachtet werden und für Mes^* eine neuartige, kationische Spezies, in der ein formaler Sigma-Komplex des Bismuts mit der Mes^* -Gruppe vorliegt. Außerdem wurde im Zusammenhang mit den Untersuchungen zu den Tetrazeniden die Bildung von 1,3-Distanna-2,4-diazanen und eine Bi_4N_4 -Heterocubans beobachtet.

Summary

Several synthetic routes for the synthesis of new low-valent Bi(III)-N compounds were investigated, like the elimination of trimethylsilyl (Me_3Si) or trimethylstannyl groups (Me_3Sn), the synthesis of four-membered ring systems (*cyclo*-1,3-dibisma-2,4-diazanes) and the synthesis of tetrazanides ($[\text{R-N}_4\text{-R}]^{2-}$) and their reaction with bismuth sources. The investigations were focused on the sterical encumbered groups Mes^* (supermesitylene, 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) and Ter (terphenyl, 2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) and their different reactivities. For terphenyl, a methyl-triflate-exchange reaction was observed, which is already known for the lighter homologues, while the Mes^* system could be converted to a new, cationic species and a formal sigma complex of the bismuth with the Mes^* group. Additionally, the formation of 1,3-distanna-2,4-diazanes and a Bi_4N_4 heterocubane was observed during the investigations on the tetrazanide systems.

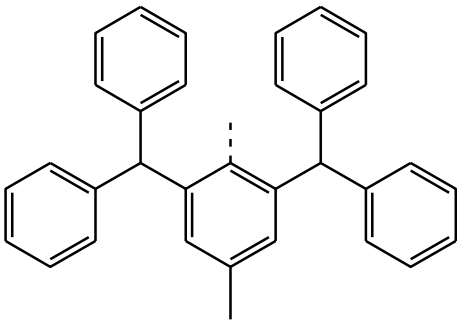
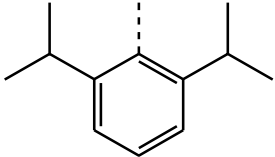
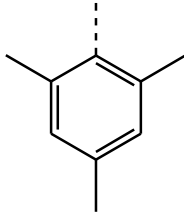
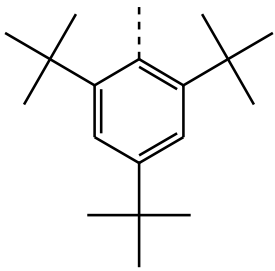
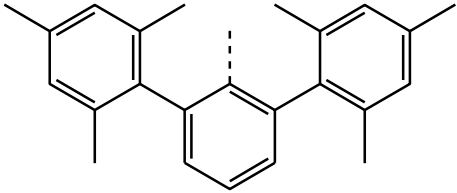
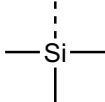
Inhalt

Verzeichnis der sterisch anspruchsvollen Gruppen.....	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
Vom SI-System abweichende Einheiten	XII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Niedervalente Verbindungen.....	2
2.2 Bismut(III)-Stickstoff-Verbindungen (Precusoren)	4
2.3 Niedervalente Pniktogen(III)-Stickstoff-Verbindungen.....	6
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ – Synthese und Reaktivität	14
3.2 TerN(SiMe ₃)BiCl ₂ – Synthese und Reaktivität	36
3.3 Stannylierte Aniline als Alternative zu Silylierten Anilinen	47
3.4 Tetrazenide – Precusoren mit N ₄ -Einheiten	65
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	81
5 Anhang	86
5.1 Arbeitstechnik	86
5.2 Analysenmethoden	88
5.3 Darstellung der Verbindungen	91
5.3.1 Darstellung von Mes*H.....	91
5.3.2 Darstellung von Mes*NO ₂	92
5.3.3 Darstellung von Mes*NH ₂	93
5.3.4 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)H	94
5.3.5 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)Li • Et ₂ O	95
5.3.6 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1).....	96
5.3.7 Erhitzen von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) in Toluol	97
5.3.8 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit elementarem Magnesium	97
5.3.9 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit Silbertriflat (AgOTf)	97
5.3.10 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit [Ag(<i>m</i> -Xylol) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	98
5.3.11 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit Ag[CB ₁₁ H ₆ Br ₆].....	98
5.3.12 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit [(Me ₃ Si) ₂ H][B(C ₆ F ₄) ₄]	99
5.3.13 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit Me ₃ SiN ₃ und GaCl ₃	100
5.3.14 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit GaCl ₃ und [Ph ₃ C]N ₃	100
5.3.15 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ • GaCl ₃ (4).....	100
5.3.16 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ • GaCl ₃ (4) mit Dimethylbutadien (Dmb)	101
5.3.17 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit NaN ₃	102

5.3.18 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit NaN ₃ und GaCl ₃	102
5.3.19 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit AgN ₃	102
5.3.20 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)BiI ₂ (6)	104
5.3.21 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)BiCl ₂ (1) mit Me ₃ SiI, AgN ₃ und GaCl ₃	104
5.3.22 Darstellung von TerI.....	105
5.3.23 Darstellung von TerN ₃	106
5.3.24 Darstellung von TerNH ₂	106
5.3.25 Darstellung von TerN(SiMe ₃)H.....	107
5.3.24 Darstellung von TerN(SiMe ₃)BiCl ₂ (7)	108
5.3.25 Darstellung von TerN(SiMe ₂ OTf)Bi(CH ₃)Cl (8)	109
5.3.26 Darstellung von TerN(SiMe ₂ OTf)Bi(CH ₃)OTf (9)	110
5.3.27 Reaktion von TerN(SiMe ₃)BiCl ₂ (7) mit Me ₃ SiN ₃ und GaCl ₃	111
5.3.28 Reaktion von TerN(SiMe ₃)BiCl ₂ (7) mit GaCl ₃	111
5.3.29 Darstellung von TerN(SiMe ₃)Bi(N ₃)Cl (10)	112
5.3.30 Reaktion von TerN(SiMe ₃)BiCl ₂ (7) mit zwei Äquivalenten NaN ₃	112
5.3.31 Darstellung von TerN(SiMe ₃)BiI ₂ (12)	113
5.3.31 Darstellung von Ar*NH ₂	113
5.3.32 Darstellung von Mes*N(SnMe ₃)H (13).....	114
5.3.33 Darstellung von TerN(SnMe ₃)H (14).....	115
5.3.34 Darstellung von Ar*N(SnMe ₃)H (15)	116
5.3.34 Reaktion von Mes*N(SnMe ₃)H (13) mit <i>n</i> -BuLi und BiCl ₃	117
5.3.35 Reaktion von Ar*N(SnMe ₃)H (15) mit <i>n</i> -BuLi und BiCl ₃	118
5.3.36 Reaktion von Ar*N(SnMe ₃)H (15) mit <i>n</i> -BuLi.....	119
5.3.36 Reaktion von drei Äquivalenten Mes*N(SnMe ₃)H (13) mit BiCl ₃	119
5.3.37 Reaktion von TerN(SnMe ₃)H (14) mit BiCl ₃	120
5.3.38 Reaktion von Ar*N(SnMe ₃)H (15) mit BiCl ₃	120
5.3.39 Darstellung von Mes*N(SiMe ₃)(SnMe ₃) (22).....	120
5.3.40 Reaktion von Mes*N(SiMe ₃)(SnMe ₃) (22) mit BiCl ₃	121
5.3.41 Darstellung von 1-Azido-4-nitrobenzol (23).....	122
5.3.42 Darstellung von 1-Azido-4- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzol (24).....	122
5.3.43 Darstellung von 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (25).....	123
5.3.44 Reaktion von Lithium-1-amido-4-nitrobenzol mit 1-Azido-4-nitrobenzol (23), <i>n</i> -BuLi und Me ₂ SiCl ₂	125
5.3.45 Reaktion von Lithium-1-amido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol mit 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (25), <i>n</i> -BuLi und BiCl ₃	125
5.3.46 Reaktion von Lithium-1-amido-benzol mit DippN ₃ , <i>n</i> -BuLi und Me ₂ SiCl ₂	126
5.3.47 Darstellung von Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	127

5.3.48 Darstellung von 2,5-Bis-(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-1,1-bis-(hexamethylsilazido)-2,3,4,5-tetraza-1-stannol (26)	128
5.3.49 Reaktion von 26 mit BiCl ₃	128
5.3.50 Reaktion von 26 mit <i>n</i> -BuLi.....	129
5.3.51 Darstellung von Mes*Li	129
5.3.52 Darstellung von Mes* ₂ Sn	130
5.3.53 Reaktion von Mes* ₂ Sn mit Me ₃ SiN ₃	130
5.3.54 Reaktion von Mes* ₂ Sn mit 1-Azido-4-dimethylaminobenzol (24).....	131
5.3.55 Darstellung von TerLi	131
5.3.56 Darstellung von TerSnCl.....	132
5.3.56 Reaktion von TerSnCl mit 1-Azido-4- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzol (24)	133
5.3.56 Reaktion von TerSnCl mit 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (25).....	134
5.4 Quantenchemische Berechnungen.....	135
5.4.1 Berechnungen zur Bindungsstärke von Stickstoff-Silizium- und Stickstoff-Zinn-Bindungen	135
5.4.3 Skalierungsfaktor für berechnete Schwingungsfrequenzen (NH-Banden).....	137
5.4.2 Berechnungen zur Bindungssituation in PhN(SnMe ₃)H in Abhängigkeit des Diederwinkels C2-C1-N1-Sn1.....	138
5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	140
5.6 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	147
6 Literaturverzeichnis.....	182

Verzeichnis der sterisch anspruchsvollen Gruppen

Abkürzung	Trivialname	IUPAC-Bezeichnung	Strukturformel
Ar*	-	2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl	
Dipp	-	2,6-Diisopropylphenyl	
Mes	Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl	
Mes*	Supermesityl	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl	
Ter	Terphenyl	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl	
TMS	-	Trimethylsilyl	

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	FT	Fourier-Transformation
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	gef.	gefunden
ber.	berechnet	gem.	gemittelt
Bu	Butyl	HV	Hochvakuum
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	INEPT	<i>Inesetive nuclei enhanced by polarisation transfer</i> (Verstärkung unempfindlicher Kerne durch Polarisationstransfer)
DCM	Dichlormethan	IR	Infrarot
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (Verzerrungslose Verstärkung durch Polarisationstransfer)	IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Vereinigung für reine und angewandte Chemie)
DMAP	4-Dimethyl-aminopyridin	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Dmb	Dimethylbutadien	kov.	kovalent
DMSO	Dimethylsulfoxid	LB	Lewis-Base
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	LS	Lewis-Säure
EA	Elementaranalyse	m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)
ELF	Elektronenlokalisationsfunktion	Me	Methyl
Et	Ethyl	MHz	Megahertz
et al.	<i>et alii</i> (und andere)	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ex.	<i>Excess</i> (Überschuss)	NBO	<i>Natural bond orbitals</i> (Natürliche Bindungsorbitale)
exp.	experimentell	NLMO	<i>Natural localized molecular orbitals</i> (Natürliche lokalisierte Molekülorbitale)

NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)	p	<i>para</i>
o	<i>ortho</i>	Ph	Phenyl
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)	Pn	Pnictogen (Element der 15. Gruppe)
		ppm	<i>parts per million</i>
		q	Quartett (NMR)
iPr	Isopropyl	theo.	theoretisch
r	Radius	THF	Tetrahydrofuran
s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)	Tol	Tolyl
		VdW	Van-der-Waals
Smp.	Schmelzpunkt	VSEPR	<i>Valence shell electron pair repulsion</i> (Valenzschalen-Elektronenpaar Abstoßung)
ν	Schwingungsfrequenz	w	<i>weak</i> (IR)
t	Triplett (NMR)	WCA	<i>Weakly coordinating anion</i> (Schwach- koordinierendes Anion)
t-Bu	<i>Tert</i> -butyl (<i>tertär</i> -butyl)	z. B.	zum Beispiel
Tab.	Tabelle	z. T.	zum Teil
TGA	Thermogravimetrische Analyse		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} + 273.15$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Reaktionswege zu niedervalenten Bismut(III)-Stickstoff-Verbindungen gesucht werden. Als Zielmolekül wurde versucht, ein Tetrazabismutol zu erhalten, ein fünfgliedriges, formal aromatisches Ringsystem mit vier Stickstoff- und einem Bismuth-Atom, in dem ein relativ großer Doppelbindungscharakter zwischen Bismut und Stickstoff diskutiert werden kann und Bismut niedervalent (divalent) vorliegt.

Als ein möglicher Reaktionsweg zur Zielverbindung sollte die Eliminierung von Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl) von silylierten Anilinen in Gegenwart von Aziden (z. B. Me_3SiN_3) untersucht werden. Als Alternative zur Trimethylchlorsilan-Eliminierung sollte versucht werden, anstatt von silylierten Anilinen stannylierte Aniline zu verwenden und eine Trimethylchlorstannan-Eliminierung (Me_3SnCl) auszulösen.

Ein weiterer Syntheseweg zur Zielverbindung, der untersucht werden sollte, war die Synthese eines *cyclo*-Dibismadiazans mit Azid-Substituenten am Bismut. Eine Lewis-Säure induzierte Isomerisierung könnte dann ebenfalls zum Tetrazabismutol führen.

Die dritte zu untersuchende Syntheseroute beinhaltete die Synthese von N_4 -Fragmenten (Tetrazeniden) und Umsetzung mit Bi_1 -Bausteinen. Dazu mussten zuerst die entsprechenden Vorläuferverbindungen synthetisiert und die verschiedenen Tetrazenid-Synthesen evaluiert werden.

Alle neu synthetisierten Verbindungen sollten vollständig charakterisiert werden [Elementaranalytik, Schwingungsspektroskopie (IR/Raman), NMR-Spektroskopie (je nach Verbindung ^1H , ^{11}B , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DEPT), ^{19}F , ^{29}Si -INEPT, ^{119}Sn], Schmelzpunkt und Einkristallstrukturanalytik).

Für einzelne Verbindungen sollten quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden, um eine bessere Einsicht in die Bindungssituation zu erhalten bzw. die Bindungssituation zu beschreiben. Diese Berechnungen beinhalten eine optimierte Struktur, Frequenzanalyse und NBO-Analyse.

2 Einleitung

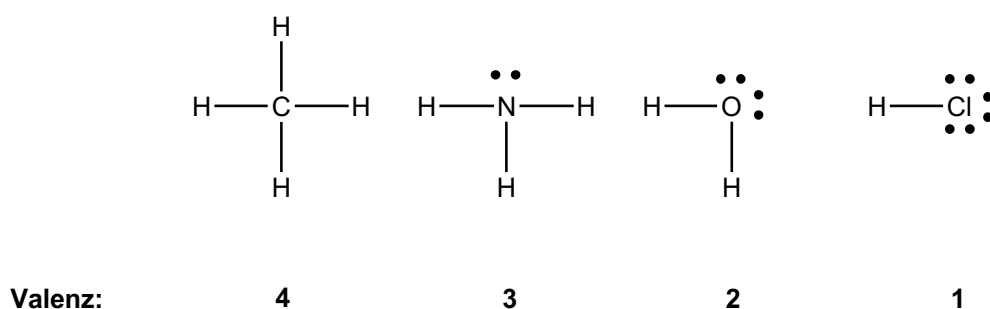
2.1 Niedervalente Verbindungen

Da sich die folgende Arbeit mit dem Zugang zu niedervalenten (niederkoordinierten) Stickstoff-Bismut-Verbindungen beschäftigt, ist es essenziell zu klären, was niedervalente Verbindungen sind. Der Begriff Valenz, auch Wertigkeit oder Bindigkeit eines Atoms, ist nach IUPAC definiert als:

„The maximum number of univalent atoms (originally hydrogen or chlorine atoms) that may combine with an atom of the element under consideration, or with a fragment, for which an atom of this element can be substituted.”^[1]

“Die maximale Anzahl von einfach-bindigen Atomen (ursprünglich Wasserstoff- oder Chloratome), die mit einem Atom des betrachteten Elements eine Bindung eingehen können, oder mit einem Fragment, welches das Atom des betrachteten Elements ersetzen kann.”

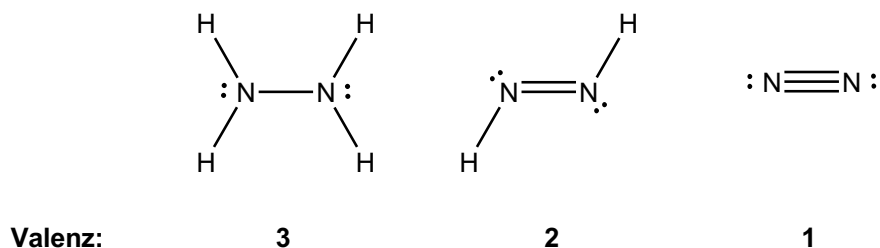
Diese Definition ist insofern problematisch, als dass keine Aussage über die formale Oxidationsstufe bzw. die Bindungssituation des betrachteten Elements getroffen wird. Da diese Definition aber allgemein anerkannt ist, soll sie als Grundlage für die weiteren Betrachtungen dienen. Folglich ist die Valenz eines Elements (eines Atoms) durch seine Stellung im Periodensystem und damit seiner Anzahl an Außenelektronen (Valenzelektronen) definiert (Schema 1).



Schema 1: Beispiele für Element-Wasserstoff-Verbindungen der 14. bis 17. Gruppe (4. bis 7. Hauptgruppe) und deren daraus abgeleitete Valenz (Wertigkeit/Bindigkeit).

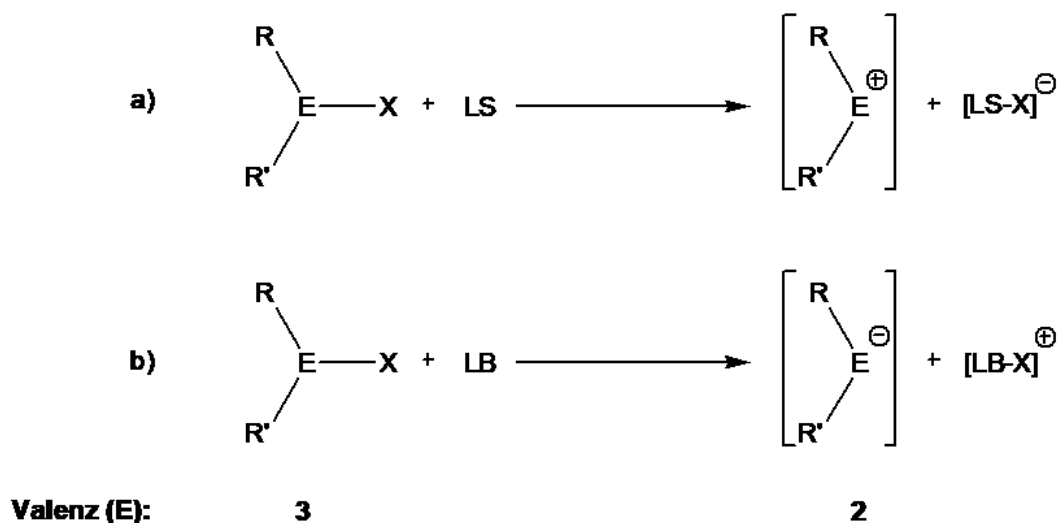
Dementsprechend sind niedervalente Verbindungen solche, die Atome enthalten die weniger als die maximal mögliche Anzahl (nach ihrer Stellung im Periodensystem) an einfach-

bindigen Atomen (oder Fragmenten) als Bindungspartner haben. Das kann zum einen durch die Ausbildung von Mehrfachbindungen realisiert werden (Schema 2).



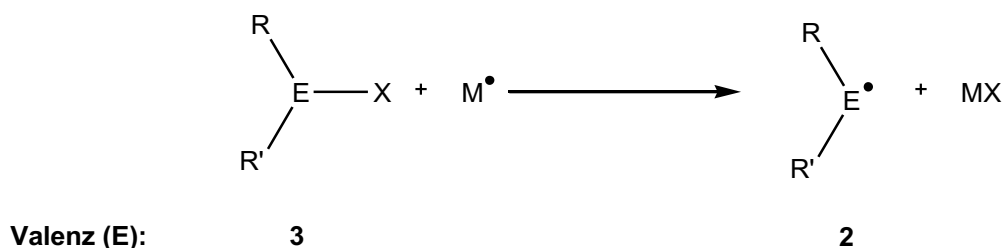
Schema 2: Erniedrigung der Valenz durch Ausbildung von Mehrfachbindung am Beispiel Stickstoff.

Eine andere Möglichkeit niedervalente Systeme zu erzeugen, ist die Abstraktion eines Substituenten und die Ausbildung eines Ions (Schema 3). Bedingung hierbei ist, dass zwischen Anion und Kation keine signifikante Wechselwirkung stattfinden darf, da ansonsten das durch Abstraktion gebildete Ion wieder den Platz eines Substituenten einnimmt. Die Valenz wäre in diesem Fall konstant.



Schema 3: Bildung einer niedervalenten, kationischen (a) oder anionischen (b) Verbindung durch Abstraktion eines Substituenten. (LS = Lewis-Säure; LB = Lewis-Base)

Über die Bildung von stabilen Radikalen können ebenfalls niedervalente Verbindungen erhalten werden, da in diesem Fall ein Substituent durch ein einzelnes, freies Elektron ersetzt wird (Schema 4).

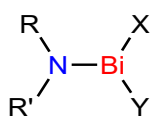


Schema 4: Bildung einer niedervalenten Verbindung als Radikal.

Um also niedervalente Bismut-Stickstoff-Verbindungen zu erhalten, müssen Verbindungen mit formalen Bismut-Stickstoff-Mehrfachbindungen, Aminobismutenium-Kationen oder Systeme mit einem stabilen, Bismut-zentriertem Radikal synthetisiert werden.

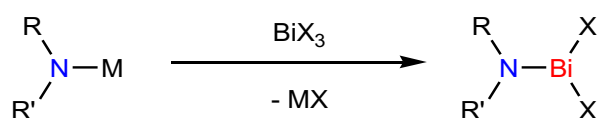
2.2 Bismut(III)-Stickstoff-Verbindungen (Precusoren)

Neben den Stickstoffverbindungen mit Bismut in der formalen Oxidationsstufe +3 existieren auch Beispiele mit N-Bi(V)-Bindungen. In der vorliegenden Arbeit wurde sich aber auf Bi(III)-Verbindungen beschränkt, deshalb wird sich im Folgenden nur auf Bi(III)-Spezies konzentriert. Zur Synthese von niedervalenten Bi(III)-N-Verbindungen können Aminobismutane (Schema 5) wichtige Ausgangsstoffe darstellen. In der Literatur sind nur relativ wenige Stoffe dieser Substanzklasse bekannt (z. B. $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{Bi}[\text{N}(\text{H})\text{Mes}^*]_3$).^[2]



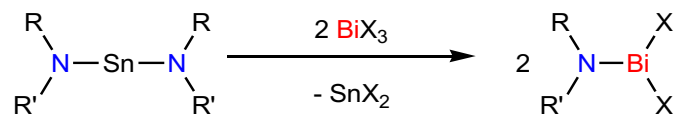
Schema 5: Zentrales Strukturmotiv von Aminobismutanen.

Die wichtigste Methode zur Synthese dieser Verbindungen ist eine Metathese-Reaktion eines Metall-Amids mit einem Bismut-(Halogenid)-Salz (in den meisten Fällen BiCl_3 , Schema 6).^[2-23]



Schema 6: Allgemeine Metathese-Reaktion zur Synthese von Aminobismutanen über Metall-Amide (M = z. B. Alkalimetall).

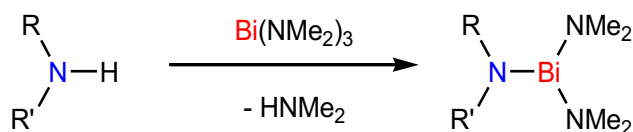
Eine Variation der klassischen Metathese-Route stellt die Verwendung von Stannazanen (Zinn-Stickstoff-Verbindungen) anstelle von Alkali-Amiden dar (Schema 7).^[22,24,25]



Schema 7: Allgemeine Metathese-Reaktion zur Synthese von Aminobismutanen über Stannazane.

Allerdings kann es bei dieser Route zu Problemen kommen, da die an die Stickstoffatome gebundenen Zinn(II)-Atome sehr elektronenreich sind und sich somit leicht zu Zinn(IV)-Spezies oxidieren lassen. Bismut(III)-chlorid wiederum kann dann als Oxidationsmittel wirken.^[25]

Eine weitere Methode zur Bi-N-Bindungsknüpfung ist die Reaktion von Bi(NMe₂)₃ mit Aminen (Transaminierung), wie *Wright* und Mitarbeiter zeigen konnten (Schema 8).^[7,20,23,26]

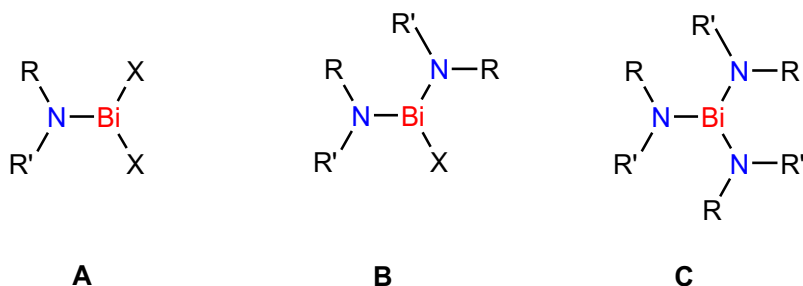


Schema 8: Allgemeine Transaminierungsreaktion zur Synthese von Aminobismutanen.

Von speziellem Interesse für die weitere Derivatisierung sind Aminobismutane, bei denen an den Bismutatomen noch Halogen-Substituenten vorhanden sind. Bei der Synthese solcher Verbindungen ist zu beachten, dass je nach sterischem Anspruch der am Amino-Stickstoffatom gebundenen Gruppen Monoamino-dihalogen- (**A**, Schema 9), Diamino-monohalogen- (**B**, Schema 9) oder Triaminobismutane (**C**, Schema 9) erhalten werden.^[4,17] Außerdem können auch, abhängig von der Stöchiometrie in den Bi-N-Knüpfungsreaktionen, Ringsysteme auftreten.^[2–7,17]

Die Verbindungen von Typ **A**, **B** und **C** können ineinander umgewandelt werden, wenn der sterische Anspruch der Substituenten am Stickstoffatom klein genug ist. Nur sehr große Gruppen wie Mes* (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl), Ter (2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) und Ar* (2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl) zusammen mit einer Trimethylsilyl-Gruppe am Stickstoffatom stabilisieren Verbindungen von Typ **A**. Bei kleineren Gruppen^[17]

oder beim Ersetzen der Me₃Si-Gruppe durch ein Wasserstoffatom^[4,8] tritt Eliminierung von BiX₃ unter Bildung von Verbindungen des Typs **B** oder **C** ein.

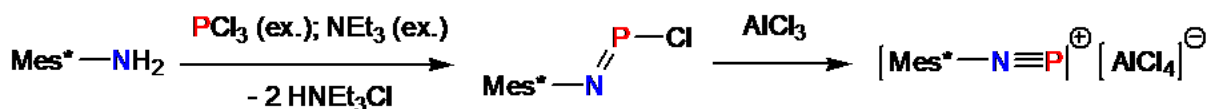


Schema 9: Substitutionsschemata für Monoamino-dihalogen- (**A**), Diamino-monohalogen- (**B**) und Triaminobismutane (**C**).

2.3 Niedervalente Pniktogen(III)-Stickstoff-Verbindungen

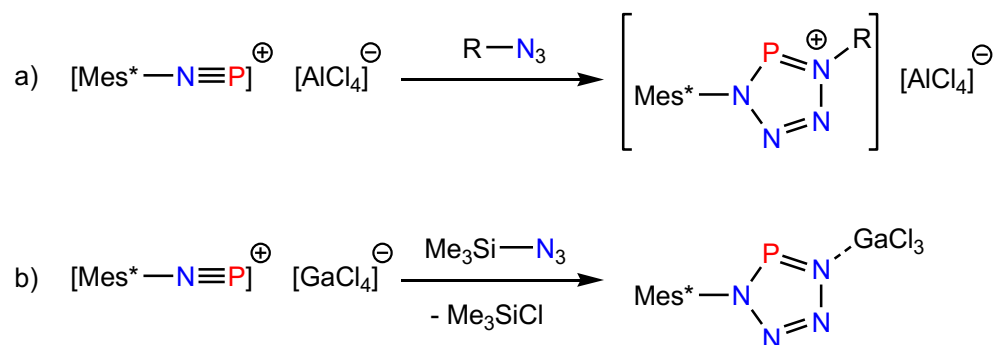
Es sind bereits einige niedervalente Pniktogen(III)-Stickstoff-Verbindungen in der Literatur bekannt. Die folgende Übersicht bezieht sich auf Verbindungen, die nach Kapitel 2.1 als niedervalent angesehen werden können und das niedervalente Atom ein Pniktogen (Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut) ist, das an ein oder mehrere Stickstoffatome gebunden ist.

Ein Meilenstein stellte der spektroskopische Nachweis einer Verbindung mit einer nicht-dimerisierenden Phosphor(III)-Stickstoff-Doppelbindung durch die Gruppe von *Niecke* 1973 dar.^[27] Der gleichen Gruppe gelang auch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer neutralen Verbindung (Mes*N=PCl) mit einer auch im Festkörper nicht dimerisierenden N-P-Doppelbindung.^[28] Des Weiteren konnten *Niecke* und Mitarbeiter das verbliebene Chloratom mit einer Lewis-Säure (AlCl₃) abstrahieren, was den Zugang zur ersten, isolierten Stickstoff-Phosphor-Dreifachbindung (Phosphadiazonium-Salz) und damit einer Verbindung mit monovalentem Phosphoratom ermöglichte (Schema 10).



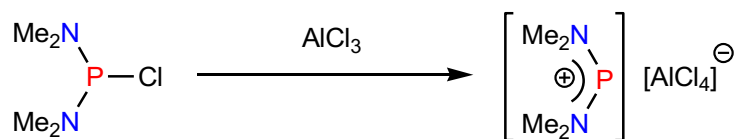
Schema 10: Synthese von Mes*N=PCl und [Mes*N≡P][AlCl₄] nach *Niecke* et al.^[28]

Ausgehend von diesem Phosphadiazonium-Salz konnte die Gruppe um *Niecke* auch das erste Tetrazaphospholium-Kation synthetisieren.^[29] Dazu wird $[\text{Mes}^*\text{N}\equiv\text{P}]^+$ mit einem organischen Azid (z. B. $t\text{-BuN}_3$) umgesetzt (Schema 11a). Eine abgewandelte Reaktion mit Me_3SiN_3 als Azid-Quelle in Gegenwart einer Lewis-Säure (GaCl_3) führte zur Neutralverbindung (Tetrazaphosphol) als Gallium(III)-chlorid-Addukt (Schema 11b).^[30]



Schema 11: Synthese eines Tetrazaphospholium-Kations (a) und eines Tetrazaphospholes (b) ($\text{R} = t\text{-Bu}$, CEt_3).

Da in diesen Ringsystemen das Phosphoratom divalent ist, handelt es sich um niedervalente Systeme. Weitere kationische Ringsysteme mit niedervalentem Phosphoratom wurden von *Veith* et al.,^[31] *Schulz* et al.^[32] und *Fleming* et al.^[33] beschrieben. Neben den cyclischen, kationischen Spezies sind auch offenkettige Derivate seit 1976 bekannt. Die Gruppe um *Parry* benutzte Lewis-Säuren wie z. B. AlCl_3 zur Chlorid-Abstraktion von Aminochlorphosphanen, um die ersten Aminophosphenium-Salze zu generieren (Schema 12).^[34–36]



Schema 12: Synthese von Aminophosphenium-Salzen durch Chlorid-Abstraktion nach *Parry* et al.^[34–36]

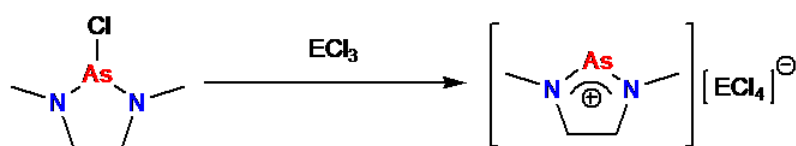
Außerdem gelang 2012 auf einer analogen Route ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ und GaCl_3 als Lewis-Säure die Synthese des ersten strukturell charakterisierten Aminochlorphosphenium-Salzes.^[37]

Die erste Verbindung mit einem anionischen N-P-N-Fragment wurde 1986 von *Lappert* und Mitarbeitern präsentiert und entsteht bei der Reaktion von $R-N=P-N(H)R$ ($R = \text{Mes}^*$) mit *n*-BuLi oder AlMe_3 .^[38] Isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten diese Systeme erstmals von *Niecke* und Mitarbeitern.^[39]

Neben den neutralen, geschlossenschaligen und den kationischen bzw. anionischen niedervalenten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen sind noch Substanzen mit P-N-Bindung und phosphorzentrierten Radikalzentren bekannt. Das erste auch bei Raumtemperatur stabile Biradikaloid, in dem die Phosphoratome über zwei Bindungspartner verfügen und damit niedervalent sind, wurde 2011 synthetisiert.^[40]

Die erste auch im Festkörper nicht dimerisierende Arsen(III)-Stickstoff-Doppelbindung wurde 1986 von *Lappert* et al. im Molekül $R-N=As-N(H)R$ ($R = \text{Mes}^*$) beschrieben.^[38] Allerdings ist hier das Doppelbindungssystem über die Gesamte N-As-N-Einheit delokalisiert. Die Synthese der ersten isolierten Doppelbindung zwischen Arsen und Stickstoff gelang der Arbeitsgruppe um *Roesky* zehn Jahre später mit $R-N=As-R$ ($R = 2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$).^[41]

Als NHC-analoga (NHC = *N*-Heterocyclisches Carben) Verbindungen wurden verschiedene Diaminoarsenium-Kationen (cyclisch und acyclisch) untersucht. *Veith* und Mitarbeiter gelang die Synthese eines cyclischen Diaminoarsenium-Kations durch Chlorid-Abstraktion mittels AlCl_3 oder GaCl_3 .^[31] *Burford* et al.^[42] und die Gruppe um *Wolf*^[43] waren in der Lage, auf dem gleichen Weg analoge Systeme zu erhalten (Schema 13).

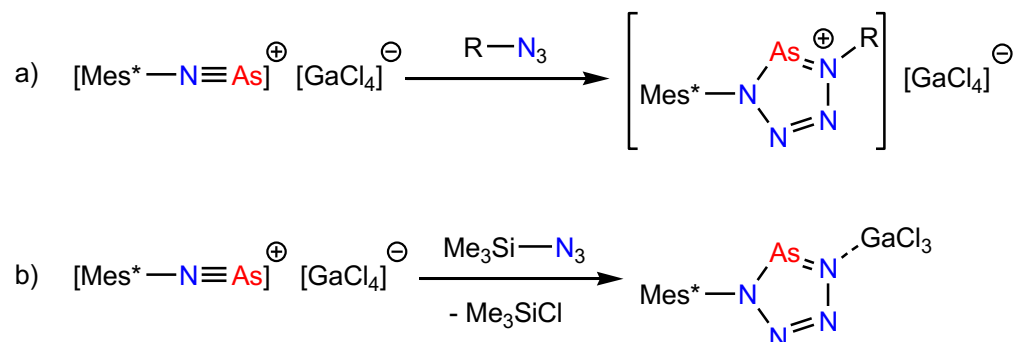


Schema 13: Synthese eines cyclischen N-As-N-Kations nach *Burford* et al. ($E = \text{Ga}, \text{Al}$).^[42]

Ein fünfgliedriger, kationischer Ring, der ausschließlich aus Stickstoff und Arsen aufgebaut ist und ein niedervalentes Arsenatom enthält, wurde durch eine [3+2]-Cycloaddition eines *in-situ* generiertem oder isoliertem Arsadiazonium-Salzes mit Tritylazid erhalten (Schema 14a).^[44,45] Wurde Tritylazid in der Reaktion durch Me_3SiN_3 substituiert, wurde anstelle des kationischen Rings ein neutrales, Lewis-Säure-stabilisiertes Tetrazaarsol erhalten (Schema

14b).^[44] Damit ist die Reaktivität dieser Arsen-Verbindungen ganz analog zu der des Phosphors zu sehen (Schema 11).

Das zur Synthese dieser Spezies eingesetzte Arsadiazonium-Salz ist selbst eine niedervalente Arsen(III)-Stickstoff-Verbindung mit monovalentem Arsenatom. Diese wird entweder aus dem viergliedrigem Ring $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ oder aus $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$ durch Zugabe von GaCl_3 synthetisiert.^[44,45]



Schema 14: Synthese eines Tetrazaarsolium-Kations (a; $\text{R} = \text{CPh}_3$) und eines Tetrazaarsols (b).

Abseits der cyclischen Kationen und des Arsadiazonium-Kations sind seit 1992 auch acyclische Derivate bekannt. Die Gruppe um *Wolf* setzte R_2NAsCl_2 mit Silbertriflat um und erhielt so das erste Aminochlorarsenium-Kation (Schema 15).^[46]

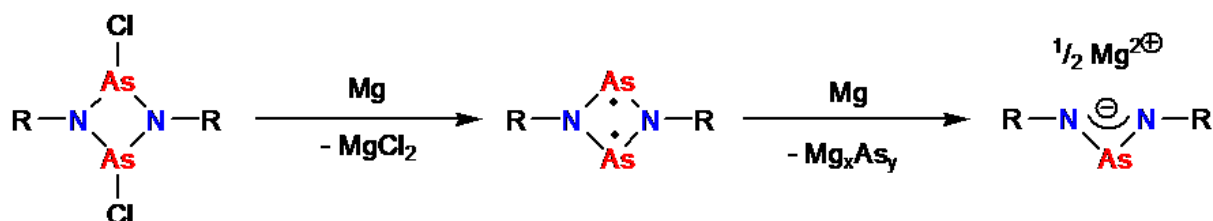


Schema 15: Synthese des ersten Aminochloridoarsenium-Kations nach *Wolf* et al. ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$).^[46]

Im Bereich der Anionen wurde das erste Allyl-Analogon mit N-As-N-Einheit von *Roesky* und Mitarbeitern 1993 isoliert und charakterisiert.^[47] Die Gruppe um *Paver* präsentierte 2001 noch eine cyclische Verbindung, die ein anionisches N-As-N-Fragment enthält.^[48]

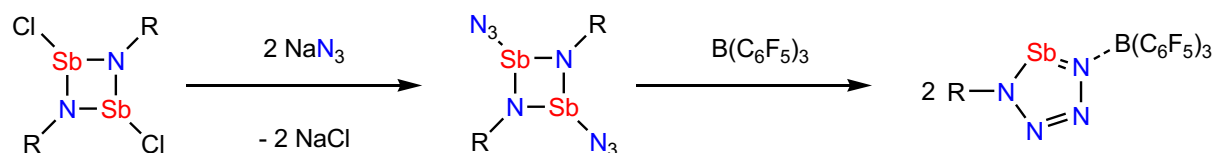
Allylische Systeme, wie sie schon *Roesky* und Mitarbeiter beobachtet haben, konnten auch bei der Synthese von Arsen-zentrierten Biradikaloiden beobachtet werden.^[49] Während das Biradikaliod durch Reduktion von $[\text{TerNAsCl}]_2$ mit elementarem Magnesium erhalten wird, entsteht das Allyl-System durch Überreduktion mit elementarem Lithium oder durch zulange

Reaktionszeiten mit Magnesium (Schema 16). Das entsprechende Biradikal selbst stellt eine niedervalente Arsen-Stickstoff-Verbindung da.



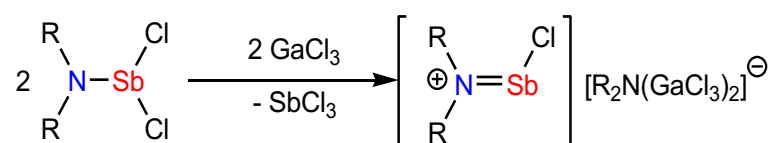
Schema 16: Synthese eines Arsen-zentrierten Biradikaloids und Überreduktion zu einem anionischen Allyl-analogen System (R = Ter).

Von Antimon ist derzeit nur eine neutrale Verbindung bekannt, die eine formale Stickstoff-Antimon-Mehrfachbindung enthält. Die Di- oder Oligomerisierungsreaktionen stellen eine so große Triebkraft dar,^[50] dass nur in einem aromatischen System, dem Tetrastibol, eine Antimon-Stickstoff-Mehrfachbindung diskutiert werden kann.^[51] Die Synthese des Tetrastibols erfolgte dabei ausgehend von einem Azid-substituierten Distibadiazan, das in Anwesenheit einer Lewis-Säure isomerisierte (Schema 17).



Schema 17: Synthese von Tetrastibol nach Schulz et al. (R = Mes*⁺).^[51]

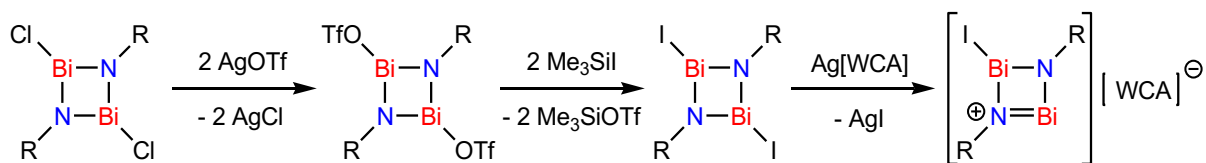
Für kationische Systeme (Aminostibenium-Ionen) gibt es in der Literatur einige wenige Beispiele. Cyclische Kationen konnten von Veith und Mitarbeitern bereits 1988 erhalten werden.^[31] Aber erst 2012 wurde ein acyclisches Aminochlorstibenium-Kation isoliert und vollständig charakterisiert (Schema 18).^[52]



Schema 18: Synthese eines Aminochlorstibenium-Kations nach Schulz et al. (R = Me₃Si).^[52]

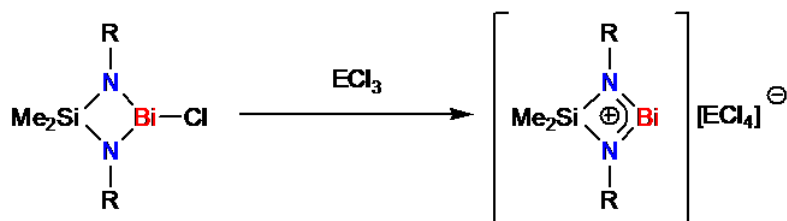
Auch anionische Allyl-Analoga mit N-Sb-N-Einheit sind bekannt. So konnte durch Reduktion der Verbindung $[\text{TerNSbCl}]_2$ mit Magnesium die entsprechende Allyl-Spezies $[\text{TerNSbN}^-\text{Ter}]^-$ erhalten werden.^[53] Die Bildung dieser Allyl-Systeme war auch der Grund, weshalb keine zu den Phosphor- oder Arsenverbindungen analogen Biradikaloide erhalten werden konnten. Es fand immer eine Überreduktion statt und unter bestimmten Bedingungen wurde auch Dimerisation beobachtet.^[54]

Auch für Bismut sind bisher nur sehr wenige niedervalente Systeme mit Stickstoff-Bismut-Bindung und keine mit isolierten Bi-N-Mehrfachbindungen in der Literatur bekannt. Dafür gibt es Verbindungen, die Mehrfachbindungscharakter zwischen Bismut und Stickstoff aufweisen und durch Delokalisation stabilisiert sind.



Schema 19: Synthese eines Dibismadiazenium-Kations nach Schulz et al. ($\text{R} = \text{Ter}$).^[24]

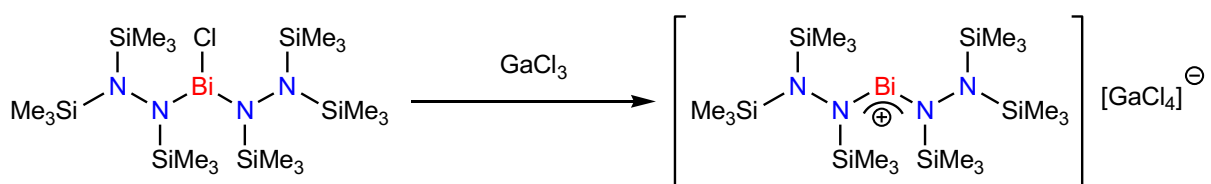
Neben dem schon 1988 von der Gruppe um Veith beschriebenen und auch strukturell charakterisierten Bisaminobismutenium-Salz,^[31] wurde 2012 ein cyclisches Dibismadiazenium-Kation vorgestellt.^[24] Ähnlich wie schon bei Veith et al. sollte dazu mit Hilfe von Lewis-Säuren von $[\text{TerNBiCl}]_2$ ein Chlorid-Ion abstrahiert werden. Da in diesem Fall aber nur Zersetzung beobachtet werden konnte, musste $[\text{TerNBiCl}]_2$ erst über eine zweistufige Synthese in das Iod-Derivat überführt werden. Durch anschließende Umsetzung mit dem Silbersalz eines schwach-kordinierenden Anions (WCA, *weakly-coordinating anion*) konnte dann das Dibismadiazenium-Kation isoliert werden (Schema 19).^[24]



Schema 20: Synthese cyclischer Diaminobismutenium-Kationen nach Veith et al. ($\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{E} = \text{Al}$, Ga)^[31] und Coles et al. ($\text{R} = \text{Dipp}$, $\text{E} = \text{Al}$).^[55]

Coles und Mitarbeiter untersuchten Systeme, die denen von *Veith* et al. nachempfunden sind, und waren ebenfalls in der Lage durch Chlorid-Abstraktion mit Lewis-Säuren cyclische Diaminobismutenium-Kationen zu erhalten (Schema 20).^[55]

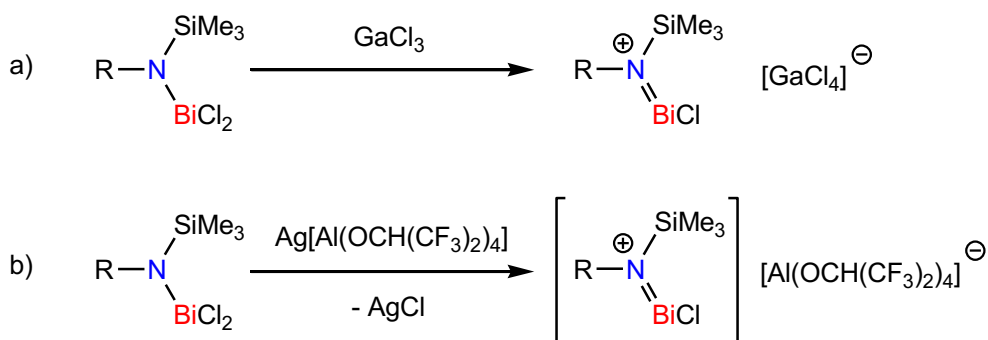
Ein homoleptisches, offenkettiges Kation mit Stickstoff-Bismut-Bindungen wurde 2008 isoliert und charakterisiert, wobei hier die Stickstoffatome Teil von Hydrazin-Einheiten sind.^[56] Als Ausgangsstoff wurde $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\text{BiCl}$ eingesetzt und mit GaCl_3 das am Bismutatome befindliche Chlorid-Ion abstrahiert (Schema 21).



Schema 21: Synthese eines acyclischen N-Bi-N-Kations nach *Schulz* et al.^[56]

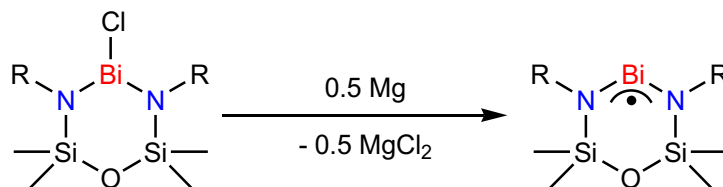
Das erste Aminochlorbismutenium-Salz wurde 2015 beschrieben. Es handelt sich dabei um das mit der sehr sterisch anspruchsvollen Gruppe Ar^* (2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-R-phenyl; R = methyl, *tert*-butyl) stabilisierte $[\text{Ar}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}]^+[\text{WCA}]^-$ (WCA = GaCl_4 , $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$).^[18] Die Synthese dieser Salze kann auf zwei verschiedenen Arten erfolgen: erstens durch Chlorid-Abstraktion mittels Lewis-Säure (GaCl_3 , Schema 22a), zweitens durch Reaktion mit einem Silbersalz ($\text{Ag}[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]$, Schema 22b).

Analog zu den Antimon-Allyl-Verbindungen lassen sich durch Reduktion des *cyclo*-Dibismadiazans $[\text{TerNBiCl}]_2$ Verbindungen des Typs $[\text{R}-\text{N}=\text{Bi}=\text{N}-\text{R}]^+$ erhalten.^[53] Auch hier verhindert diese Überreduktion die Bildung eines Biradikaloids.



Schema 22: Synthese von Aminochlorbismutenium-Salzen nach *Schulz* et al. ($\text{R} = \text{Ar}^*$).^[18]

2015 konnten *Coles* und Mitarbeitern das erste im Festkörper monomere Bismut-zentrierte Radikal isoliert und charakterisieren.^[57] Dazu wurde ein *cyclo*-Diaminochlorbismutan mit Magnesium in Diethylether reduziert (Schema 23). Reduktionen in THF sorgten für eine Überreduktion und die Bildung einer nicht näher identifizierbaren Bismutverbindung und des entsprechenden Magnesiumdiamids.



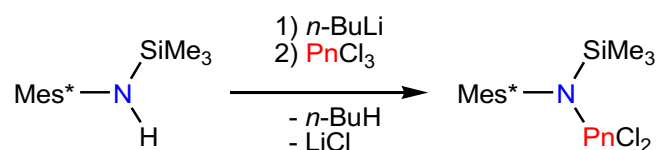
Schema 23: Synthese eines cyclisches Diamino-Bismut-Radikals nach *Coles* et al. (R = Dipp).^[57]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ – Synthese und Reaktivität

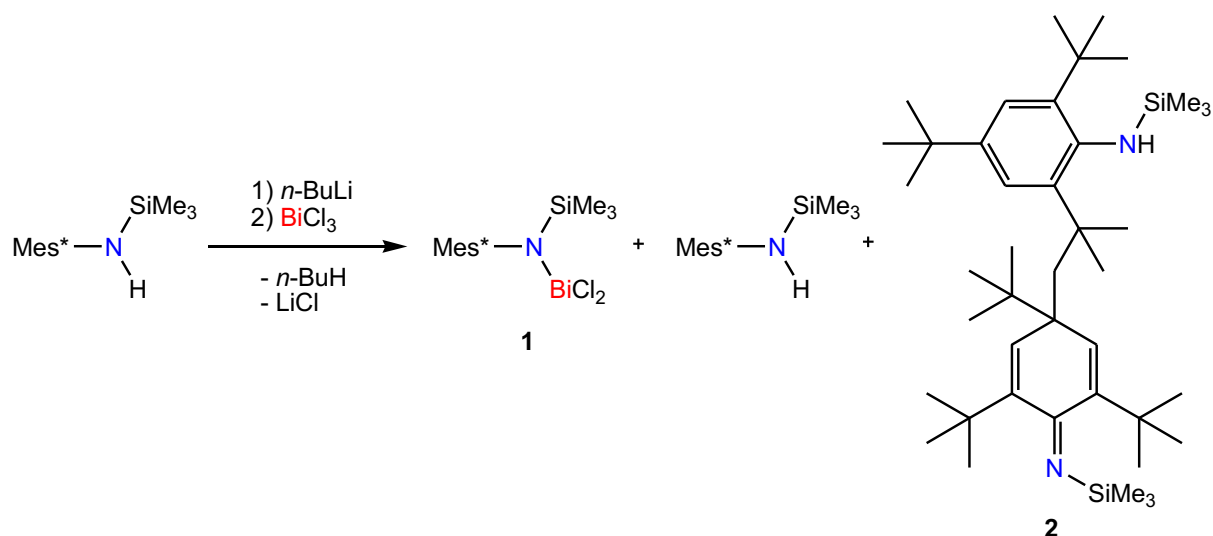
Eines der zentralen Ziele dieser Arbeit war es, eine Syntheseroute zur Herstellung eines Tetrazabismutols zu finden. Für alle leichteren Pniktogene (P, As, Sb) ist dieses Strukturmotiv bekannt, es ließ sich aber als stabile Spezies für die Homologen mit Arsen und Antimon nur mit dem Supermesityl-Rest (Mes*) als sterisch anspruchsvoller Gruppe erhalten.^[44,45,51] Deshalb wurde sich auf die Synthese von Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ (**1**) als zentralen Ausgangsstoff konzentriert.

Als Standard-Reaktionsprozedur wurde zur Herstellung von **1** eine Synthese in zwei Schritten angewendet. Im ersten Schritt wurde Mes*N(SiMe₃)H mit *n*-Butyllithium in das Lithium-Amid überführt und anschließend mit BiCl₃ zur Reaktion gebracht (Schema 24). Lösungsmittel für diese Reaktion waren üblicherweise THF oder Diethylether.



Schema 24: Synthese der silylierten Aminodichlorpniktane Mes*N(SiMe₃)PnCl₂ (Pn = P, As, Sb, Bi).

Wurde die Reaktion mit BiCl₃ durchgeführt, beobachtete man beim Zutropfen des Lithium-Amids eine rasche Farbänderung von farblos über gelb und braun hin zu schwarz.



Schema 25: Reaktion von Mes*N(SiMe₃)H mit *n*-BuLi und BiCl₃.

Die Reaktion lief nicht selektiv zum gewünschten Produkt ab und es wurde neben dem gewünschten Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ (**1**) auch noch ein C-C-Kupplungsprodukt (**2**) der Mes*N(SiMe₃)-Gruppen (Schema 25) erhalten. Außerdem trat auch noch in Mengen von ca. 10 bis 20% der Ausgangsstoff Mes*N(SiMe₃)H im Rohprodukt auf.^[17] Bei jeder Reaktion von Lithium-Amiden mit BiCl₃ wurde des Weiteren ein schwarzer Feststoff erhalten („bismuth black“). Die genaue Zusammensetzung dieser unlöslichen Komponente konnte bisher nicht geklärt werden. Das Reaktionsverhalten deutete auf eine Verbindung oder Mischung von Verbindungen hin, die Bismut in einer niedrigen Oxidationsstufe (elementares Bismut, Bismut-Subhalogenide) enthalten, die durch Reduktion von BiCl₃ gebildet wurden. Der Mechanismus zur Bildung von **2** (Abb. 1) konnte nicht geklärt werden, könnte aber auch mit der Redoxaktivität von Bismut zusammenhängen. Es konnten zwei Modifikationen von **2** erhalten werden, eine in der Raumgruppe *Cc* und eine in der Raumgruppe *P2₁/n*.

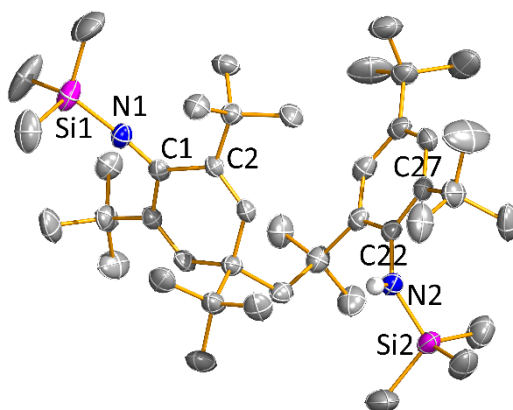


Abbildung 1: Darstellung der Molekülstruktur von **2** (*Cc*).^[17] Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173(2) K (H-Atome, außer H1, nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Si1-N1 1.6885(2), Si2-N2 1.7317(2), C1-N1 1.268(2), C22-N2 1.438(2); C1-N1-Si1 175.8(2), C22-N2-Si2 135.2(1); C2-C1-N1-Si1 43(2), Si2-N2-C22-C27 86.7(2).

Durch Einkristalldiffraktometrie konnte **2** eindeutig identifiziert und die Konnektivität aufgeklärt werden. Eine *ortho-t*-Bu-Gruppe eines Mes*-Restes griff unter C-C-Bindungsknüpfung eine weitere Mes*-Gruppe in *para*-Position an. Dadurch wurde die Aromatizität der in *para*-Position angegriffenen Mes*-Gruppe aufgehoben. Alle Bindungslängen und Winkel von **2** bewegen sich im üblichen Bereich für die jeweiligen Elemente und Bindungstypen.

Die Reaktion wurde genauer untersucht und eine Variation der Versuchsparameter durchgeführt. Da in der Literatur beschrieben ist, dass die Verwendung von frisch sublimiertem BiCl₃ zu erheblich anderen Reaktionsverläufen und auch Produkten führen kann,^[13] wurde nur noch vor Gebrauch sublimiertes BiCl₃ verwendet. Die Produktzusammensetzung für die verschiedenen Reaktionsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Tab. 1a: frisch hergestellte Lösung von Mes*N(SiMe₃)Li aus Mes*N(SiMe₃)H und *n*-BuLi; Tab. 1b: isoliertes Mes*N(SiMe₃)Li)

Tabelle 1a: Zusammensetzung des Produktgemisches direkt nach der Reaktion mit *in situ* generiertem Mes*N(SiMe₃)Li. Verhältnis der identifizierten Produkte nach den Integralen der TMS-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum (c = 0.025 mol/l, t = 30 min; Angabe in %).

	1	Mes*N(SiMe₃)H	2
Et ₂ O, RT	0 – 77	15 – 88	0 – 12
THF, RT	0 – 26	21 – 100	0 – 53
Et ₂ O, –80 °C	60 – 72	19 – 20	9 – 20
THF, –80 °C	0	100	0

Tabelle 1b: Zusammensetzung des Produktgemisches direkt nach der Reaktion mit isoliertem Mes*N(SiMe₃)Li * Et₂O. Verhältnis der identifizierten Produkte nach den Integralen der TMS-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum (c = 0.025 mol/l, t = 30 min; Angabe in %).

	1	Mes*N(SiMe₃)H	2
Et ₂ O, RT	75	12.5	12.5
THF, RT	18 – 29	29 – 41	35 – 41
Et ₂ O, –80 °C	89 – 95	0 – 7	0 – 4
THF, –80 °C	38	56	6

Aus den Untersuchungen ging hervor, dass für die Synthese von **1** $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Verwendung von isoliertem $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sowie Diethylether als Lösungsmittel vorteilhaft war, während sich **2** bevorzugt in THF bildete.^[17]

Die Reaktion wurde testweise in Toluol durchgeführt. Dazu wurde analog zur Antimon-Verbindung verfahren^[58] und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ in Toluol mit $n\text{-BuLi}$ umgesetzt. Sublimiertes Bismut(III)-chlorid wurde dann als Feststoff in einer Portion bei Raumtemperatur zur Suspension des Li-Amids gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort nach der Zugabe von BiCl_3 schwarz und als Reaktionsprodukt wurde eine Mischung aus $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$, **1** und **2** sowie ein schwarzer Feststoff („bismuth black“) erhalten. Der Anteil von **1** an der Reaktionsmischung war mit ca. 30% nur gering, weshalb Toluol ungeeignet für die Synthese von **1** war.

Verbindung **1** konnte aus einer gesättigten n -Hexan-Lösung in der Raumgruppe $P-1$ kristallisiert werden (Abb. 2). Es war fast immer nötig, die Kristallisation durch kurzzeitiges Einfrieren und wieder Auftauen der Lösung zu erzwingen. Aus Dichlormethan konnte bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine weitere Modifikation von **1** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden und aus konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösungen wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Dichlormethansolvat (**1DCM**) kristallisiert.^[17]

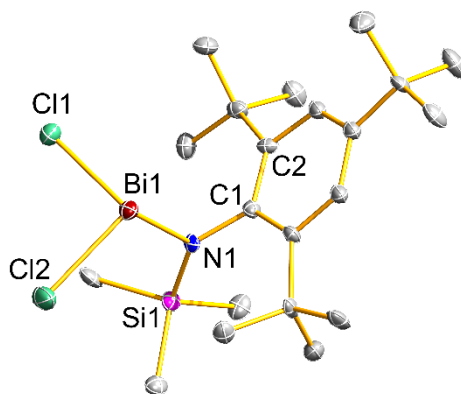


Abbildung 2: Darstellung der Molekülstruktur von **1** (trikline Modifikation).^[17] Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Bi1-N1 2.139(5), Bi1-Cl1 2.518(2), Bi1-Cl2 2.484(2), N1-Si1 1.759(5); Cl2-Bi1-Cl1 90.80(6), N1-Bi1-Cl2 101.8(2), N1-Bi1-Cl1 103.2(2); C2-C1-N1-Bi1 $-93.8(5)$, C2-C1-N1-Si1 $92.4(7)$.

Die Bismut-Stickstoff-Abstände liegen für alle Solvate und Modifikationen (2.139(5) – 2.165(5) Å) im typischen Bereich für eine polarisierte Bi-N-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2.22 \text{ Å}$).^[59] Die Bismut-Chlor-Abstände sind mit 2.469(2) – 2.518(2) Å ebenfalls im erwarteten Bereich.

Wurde **1** aus Toluol kristallisiert, bildete sich ein intermolekularer Bismut-Aren- π -Komplex mit dem Solvatmolekül (**1Tol**, Abb. 3). Solche Komplexe werden in der Literatur auch als Mentschutkin-artige Komplexe bezeichnet (ursprünglich bezog sich die Bezeichnung Mentschutkin-Komplex nur auf Aren-Antimon-Komplexe) und sind typisch für Antimon- und Bismut-Salze.^[60–64]

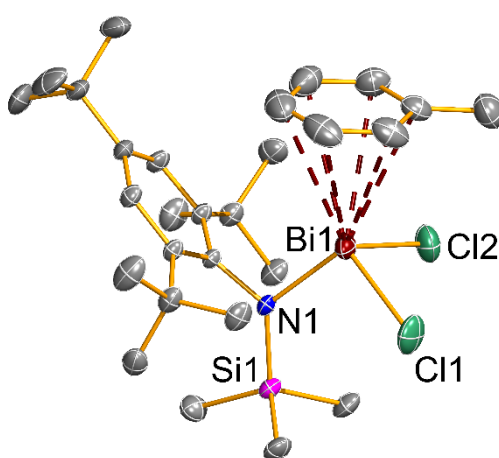


Abbildung 3: Darstellung der Molekülstruktur von **1Tol**.^[17] Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.146(1), Bi1-Cl1 2.4771(5), Bi1-Cl2 2.4920(5), N1-Si1 1.747(2), Bi1-C23 3.340(2), Bi1-C24 3.376(2), Bi1-C25 3.474(3), Bi1-C26 3.517(2), Bi1-C27 3.472(3), Bi1-C28 3.386(3); Cl1-Bi1-Cl2 89.86(2), Cl2-Bi1-N1 103.57(3), N1-Bi1-Cl1 99.82(3), Bi1-N1-C1 101.49(8).

Die Kohlenstoff-Bismut-Abstände zum aromatischen Ring des Toluols betragen zwischen 3.3 und 3.6 Å. Somit sind sie deutlich innerhalb der Summe der Van-der-Waal-Radien von 3.77 Å.^[65] Zusätzlich gibt es π -Wechselwirkungen mit dem aromatischen Ringsystem des Mes*-Systems. Diese tritt in allen Modifikationen und Solvaten von **1** auf und die C-Bi-Abstände bewegen sich zwischen 2.7 und 3.6 Å für die drei dichtesten Kohlenstoffatome des Mes*-Rings. Die anderen drei C-Atome des Mes*-Rings sind alle weiter als 4 Å entfernt und es kann eine formale η^3 -Koordination mit dem aromatischen π -System diskutiert werden.

In der triklinen Modifikation liegt **1** als zentrosymmetrisches Dimer vor (formaler Bi_2Cl_2 -Ring) und in der monoklinen Modifikation bilden sich Ketten, wobei immer ein Chloratom zwei benachbarte Bismutatome verbrückt (Abb. 4).

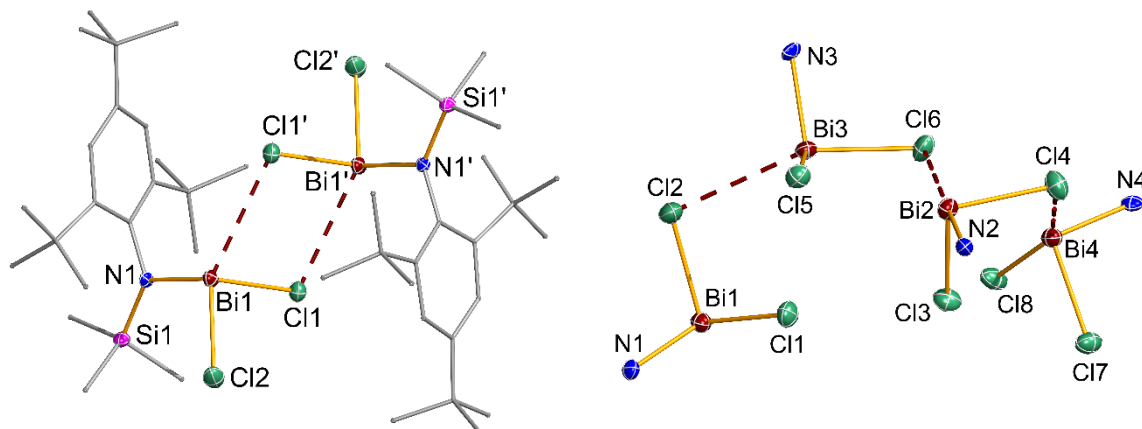


Abbildung 4: Darstellung der Dimer-Struktur der triklinen Modifikation ($P-1$) von **1** (links) und der Kettenstruktur in der monoklinen Modifikation ($P2_1/c$) von **1** (rechts). Thermische Ellipsoide (Bi, Cl, N, Si) entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): **1** ($P-1$): Bi1-Cl1 2.518(2), Bi1-Cl2 2.484(2), Bi1-Cl1' 3.406(2), Bi1-N1 2.139(5); N1-Bi1-Cl1 103.2(2), N1-Bi1-Cl2 101.8(2), Cl1-Bi1-Cl2 90.80(6), N1-Bi1-Cl1' 115.3(2), Cl1-Bi1-Cl1' 80.29(5), Cl2-Bi1-Cl1' 142.89(6); **1** ($P2_1/c$): N1-Bi1 2.165(5), Bi1-Cl1 2.469(2), Bi1-Cl2 2.512(2), Cl2-Bi3 3.312(2), Bi3-N3 2.161(5), Bi3-Cl5 2.492(2), Bi3-Cl6 2.546(2), Cl6-Bi2 3.288(2), Bi2-N2 2.515(6), Bi2-Cl3 2.475(2), Bi2-Cl4 2.507(2), Cl4-Bi4 3.400(2), Bi4-N4 2.152(5), Bi4-Cl7 2.4898(2), Bi4-Cl8 2.538(2); Bi1-Cl2-Bi3 101.37(6), Cl2-Bi3-Cl6 154.57(6), Bi3-Cl6-Bi2 101.26(6), Cl6-Bi2-Cl4 79.76(6), Cl4-Bi4-Cl7 99.60(6).

NBO-Berechnungen von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ in der Gasphase zeigen einen stark ionischen Charakter der Bi-N-Bindung (Bindung zu 79% am Stickstoff lokalisiert). Die Bindung hat demnach am Bismut fast vollständig p-Orbitalcharakter (95%) und auch einen sehr hohen p-Orbitalcharakter am Stickstoff (84%). Die Wechselwirkung des Bi-Atoms mit dem Mes^* -Ringsystem wird durch eine NLMO-Analyse unterstützt, denn es gibt eine Wechselwirkung des aromatischen π -Systems (π -Donor) mit dem Bismutatome (η_3 -Koordination), wobei zum einen das antibindende Orbital der Bi1-Cl1-Bindung populierte wird, zum anderen aber auch das antibindende Orbital der Bi1-N1-Bindung (jeweils σ^* -Akzeptor; Abb. 5). Diese elektronische Situation hat weitreichende Folgen für die Stabilität und Reaktivität von **1**.

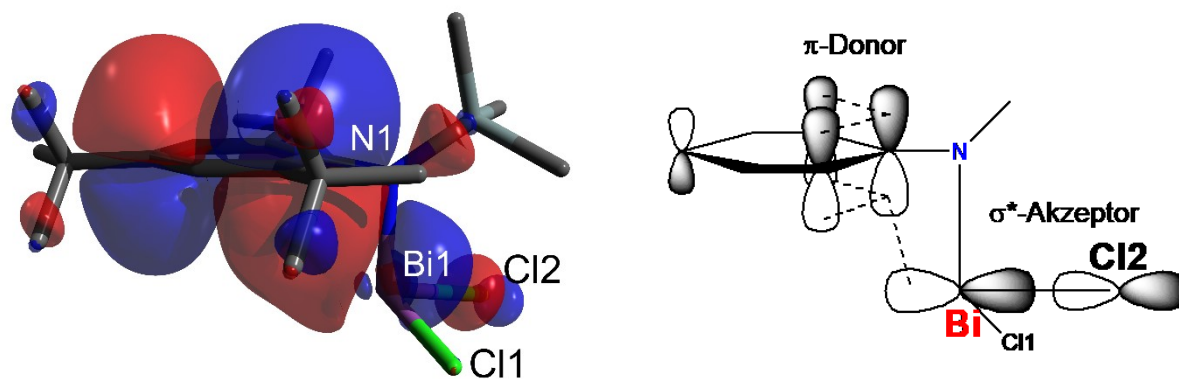
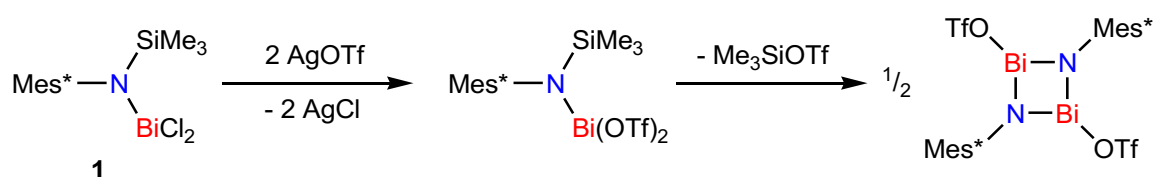


Abbildung 5: Wechselwirkung des π -Systems mit Bi1 in **1** im NLMO-Bild (links, H-Atome nicht dargestellt) und vereinfachte Darstellung der elektronischen Situation (rechts).

Die thermische Beanspruchung von **1** in Toluol führte ab ca. +80 °C zu einem farblosen Niederschlag und der Entfärbung der Lösung. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte als Hauptprodukt Mes^*NH_2 nachgewiesen werden (Bruch der Bismut-Stickstoff-Bindung). Durch das Arbeiten unter Schutzgasbedingungen und mit getrockneten Lösungsmitteln konnte Wasser als Protonen-Quelle ausgeschlossen werden. Allerdings kann Toluol unter bestimmten Bedingungen deprotoniert werden.^[66]

Eine Umsetzung von **1** mit elementarem Magnesium in THF führte nach 5 h zu einer vollständigen Umsetzung. Es wurde eine 2:1 Mischung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ und **2** und die Ausfällung eines schwarzen Feststoffs beobachtet. Eine Probe von **1** gelöst in THF-d_8 wurde über mehrere Tage ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet und zeigte ebenfalls eine Umwandlung zu **2** und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ unter Eliminierung eines schwarzen Feststoffs. In Abwesenheit von Magnesium verlief diese Reaktion aber erheblich langsamer und war auch nach zwei Tagen nur zu etwa 10% erfolgt.

In der Umsetzung von **1** mit AgOTf wurde die Bildung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{OTf})_2$ bzw. eine Me_3SiOTf -Eliminierung unter Bildung des viergliedrigen Ringsystems $[\text{Mes}^*\text{NBiOTf}]_2$ erwartet (Schema 26, analog zum Antimon-Derivat).^[58]



Schema 26: Geplante Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten AgOTf .

Aus dieser Reaktion wurden Mes*NH₂ und Mes*N(SiMe₃)H als Zersetzungsprodukte isoliert, jedoch nicht das gewünschte Produkt. Daneben entstand ein schwarzer Feststoff, der nicht näher identifiziert werden konnte.

Bei der Umsetzung von **1** mit [Ag(*m*-Xylol)₃][B(C₆F₅)₄] wurde die Bildung eines Aminochlorbismuthenium-Kations erwartet. Interessanterweise konnten aus einer Dichlormethan-Lösung keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalytik erhalten werden aber aus Diethylether kristallisierte [Et₂OSiMe₃][B(C₆F₅)₄] (Abb. 6).

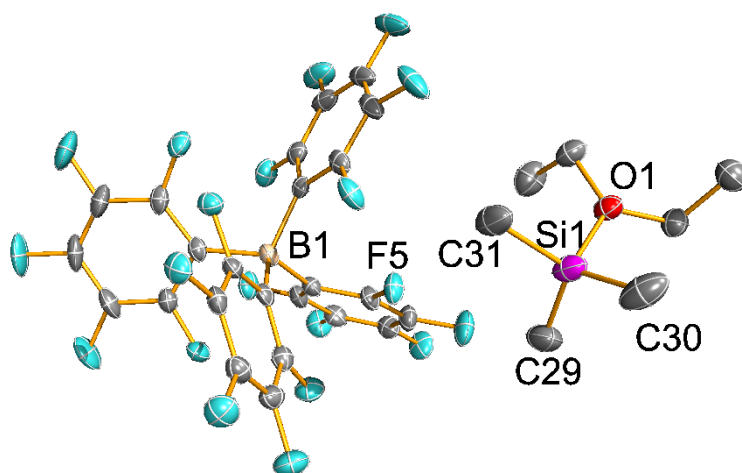
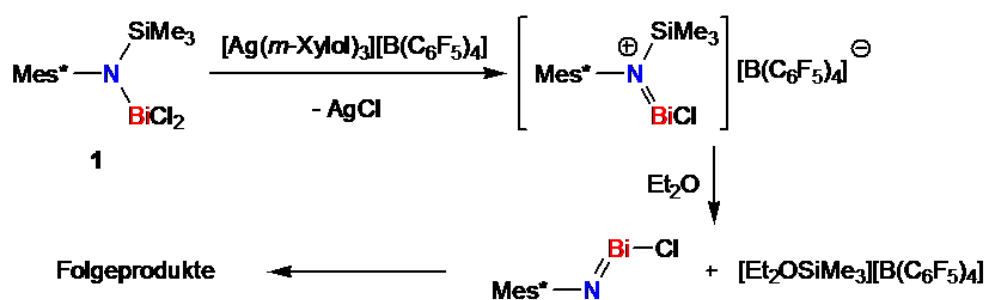


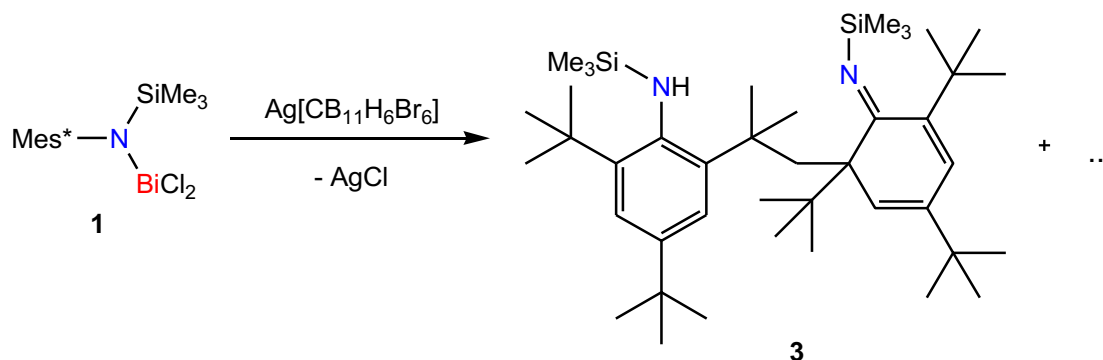
Abbildung 6: Molekülstruktur von [Et₂OSiMe₃][B(C₆F₅)₄] (A-Lage). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2)K. (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Si1-O1 1.778(2), Si1-C29 1.846(4), Si1-C30 1.837(4), Si1-C31 1.832(3); O1-Si1-C31 104.1(2), O1-Si1-C30 104.2(2), C31-Si1-C30 112.3(2), O1-Si1-C29 105.8(2), C31-Si1-C29 114.2(2), C30-Si1-C29 114.8(2).

Eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ bildete mit [Ag(*m*-Xylol)₃][B(C₆F₅)₄] eine dunkelrote bis violette Lösung. Über ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes konnte die Bildung eines komplexen Produktgemisches festgestellt werden. Aufgrund der Komplexität des erhaltenen NMR-Spektrums konnte keine genaue Zuordnung der Resonanzen vorgenommen werden. Das Reaktionsprodukt ([Et₂OSiMe₃][B(C₆F₅)₄]) spricht dafür, dass sich im ersten Schritt das gewünschte Aminochlorbismutenium-Kation bildete, welches dann in Anwesenheit von Diethylether als TMS⁺-Überträger reagierte. Ein weiteres mögliches Reaktionsprodukt wäre in diesem Fall ein Iminochlorbismutan, das anschließend di- oder oligomerisierte bzw. sich zersetzt (Schema 27). Ein Iminochlorbismutan oder entsprechende Folgeprodukte konnten aber experimentell nicht nachgewiesen werden.



Schema 27: Mögliche Reaktion zu $[\text{Et}_2\text{OSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ausgehend von **1**.

Mit dem Silbersalz eines *closo*-Hexabromocarborats ($\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$) konnten bei einer Reaktion mit **1** in CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ einige Kristalle eines neuen C-C-Kupplungsproduktes (**3**) erhalten werden (Schema 28).



Schema 28: Reaktion von **1** mit $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ in CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Der Umsatz zum C-C-Kupplungsprodukt war nicht vollständig und über ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich noch der Ausgangsstoff **1** vorlag. Eine Wiederholung des Experiments bei Raumtemperatur sorgte für einen vollständigen Umsatz von **1** zu Mes^*NH_2 und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$. Die Bildung von **3** konnte aber auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht reproduziert werden und die bisher einzigen analytischen Daten dieser Verbindung umfassen die Röntgenstruktur (Abb. 7) und ein Raman-Spektrum.

Verbindung **3** ist ein Konstitutionsisomer von Verbindung **2**. Der Unterschied ist, dass in **3** die *ortho*-*t*-Bu-Gruppe des einen Mes^* -Restes die zweite Mes^* -Gruppe in *ortho*-Position angreift und nicht (wie in **2**) in *para*-Position. Es scheint so, als bildete sich **2** bevorzugt unter Lewis-basischen Bedingungen, während **3** unter Lewis-sauren Bedingungen auftrat.

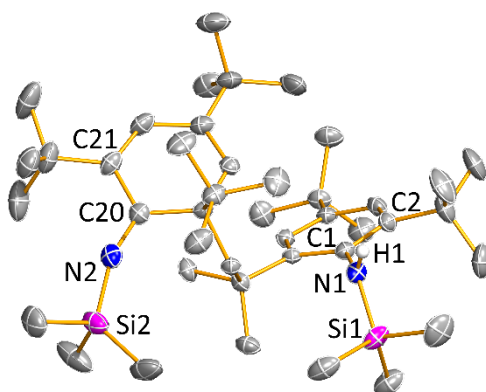
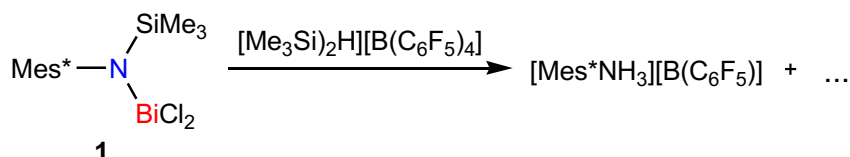


Abbildung 7: Darstellung der Molekülstruktur von **3**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome, außer H1, nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Si1-N1 1.734(3), Si2-N2 1.701(3), N1-C1 1.435(3), N2-C20 1.274(4); C1-N1-Si1 133.1(2), C20-N2-Si2 160.7(2); Si1-N1-C1-C2 -96.1(3), Si2-N2-C20-C21 160.3(6).

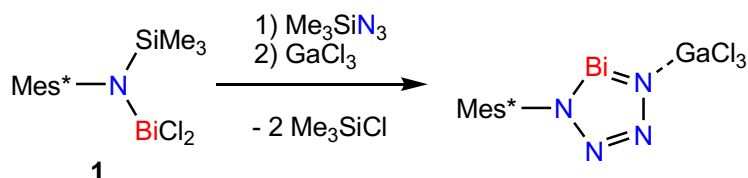
Neben Chlorid-Abstraktionen mit Silbersalzen wurden Versuche mit dem TMS⁺-Salz [(Me₃Si)₂H][B(C₆F₅)₄] durchgeführt (Schema 29). Dieses wurde durch Lösen in Toluol zuerst unter Me₃SiH-Eliminierung in das Toluol-Addukt überführt, bevor es eingesetzt wurde.



Schema 29: Reaktion von **1** mit [(Me₃Si)₂H][B(C₆F₅)₄].

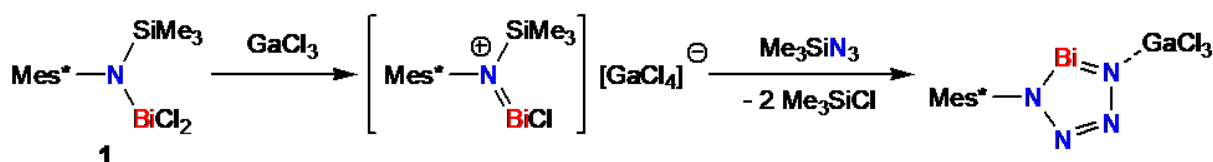
Die Reaktion von **1** lieferte jedoch, wie die Versuche mit [Ag(*m*-Xylol)₃][B(C₆F₅)₄], nur ein rotes Öl, aus dem sich keine Kristalle erhalten ließen. In ¹H-NMR-Spektren des roten Öls ließ sich immer noch der Ausgangsstoff **1** nachweisen. Es konnte nur aus Acetonitril ein feiner farbloser Feststoff isoliert werden, bei dem ¹H-, ¹¹B-, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektren auf [Mes^{*}NH₃][B(C₆F₅)₄] hinwiesen. Es konnten aber keine Kristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden. Eine Isolierung eines Amino-chlorbismuthenium-Salzes war auf den bisherigen Wegen nicht möglich.

Da PnN₄-Fünfringe durch die Reaktion von Mes^{*}N(SiMe₃)PnCl₂ (Pn = P, As) mit GaCl₃ in Anwesenheit von Trimethylsilylazid erhalten werden konnten,^[30,44,45] wurde auch mit **1** eine solche Reaktion durchgeführt (Schema 30).



Schema 30: Geplante Reaktion von **1** mit Me_3SiN_3 und GaCl_3 .

Aus diese Reaktion konnte lediglich der Ausgangsstoff **1** isoliert werden. Es gab keine Hinweise darauf, dass überhaupt eine Reaktion stattgefunden hatte. In einem weiteren Versuch wurde die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien geändert (Schema 31).



Schema 31: Geplante Reaktion von **1** mit GaCl_3 und Me_3SiN_3 .

Wurde **1** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 mit GaCl_3 umgesetzt, entstand eine tiefrote Lösung. Nach der Zugabe von Me_3SiN_3 hellte sich die Lösung auf und nahm wieder die orange Farbe der Lösung des Ausgangsstoffes an. Auch aus dieser Reaktion wurde nur der Ausgangsstoff **1** erhalten. In analoger Weise wurde **1** erst mit GaCl_3 und anschließend mit Trityl-Azid (Azidotriphenylmethan, $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{N}_3$) umgesetzt und ebenfalls nur **1** nach der Reaktion isoliert. In diesen Fällen deuteten die intensiven Farbänderungen auf eine Reaktion hin, weshalb **1** nur mit GaCl_3 umgesetzt wurde.

Die Reaktion von **1** mit GaCl_3 ohne Me_3SiN_3 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei bildete sich selektiv eine neue Spezies (**4**, Abb. 8). Die Resonanzen der aromatischen Protonen und der Trimethylsilylgruppe der neuen Verbindung sind zu tiefem Feld verschoben, was für einen elektronenärmeren Verbindung als **1** spricht. Außerdem weist das Auftreten eines Singulets im aromatischen Bereich auf eine Spiegelsymmetrie im Mes^* -Rest hin, da zwei magnetisch äquivalente, aromatische Protonen vorliegen.

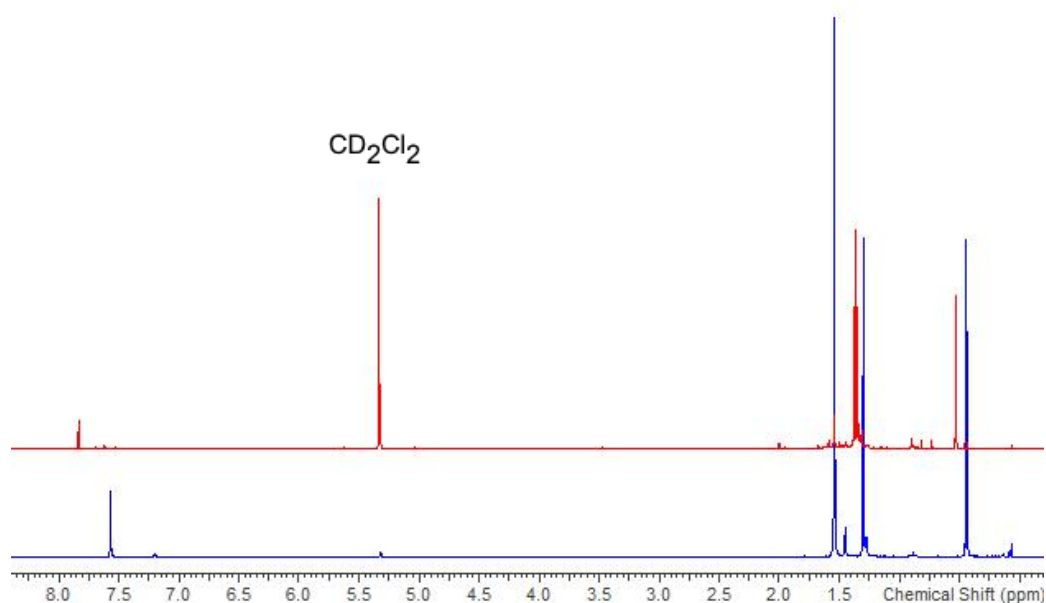


Abbildung 8: ^1H -NMR Spektrum von **1** (blau) und **4** (rot).

4 konnte aus Dichlormethan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ als rote Kristalle isoliert werden. Entgegen der aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleiteten Erwartungen, lag aber im Kristall keine spiegelsymmetrische Verbindung vor, sondern es erfolgte ein Angriff des Bismutatoms am aromatischen Ring der Mes*-Gruppe (Abb. 9). Die Bildung von **4** ist nicht ganz unerwartet, denn schon in der Ausgangsverbindung gibt es eine Wechselwirkung zwischen dem aromatischen π -System und dem Bismutatom bzw. dem σ^* -Orbital einer Bi-Cl-Bindung (s. S. 20). Durch Abstraktion eines Chloratoms bildete sich dann ausgehend von dieser Wechselwirkung eine Bismut-Kohlenstoff-Bindung und es entstand ein viergliedriges C_2NBi -Ringsystem. Verbindung **4** kann als Extremfall eines Mentschutkin-artigen Komplexes hin zu einem σ -Komplex aufgefasst werden.

Die Bindungssituation in **4** ist ungewöhnlich und soll im Folgenden etwas genauer erörtert werden. Der N-Bi Abstand ist mit etwa $2.315(2)\text{ \AA}$ deutlich länger als in **1** ($2.139(5)\text{ \AA}$) und auch länger als für eine kovalente Bi-N-Bindung anzunehmen ist ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2.22\text{ \AA}$).^[59] Der Abstand C1-N1 liegt mit $1.326(3)\text{ \AA}$ zwischen einer Einfach- ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1.46\text{ \AA}$) und einer Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27\text{ \AA}$).^[59] Der Abstand Bi1-C6 ist mit $2.348(3)\text{ \AA}$ ebenfalls länger als für eine kovalente Bismut-Kohlenstoff-Bindung erwartet ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C-Bi}) = 2.26\text{ \AA}$).^[59] Im Gegensatz dazu ist der Abstand Bi1-Cl1 ($2.4819(7)\text{ \AA}$) im Bereich für eine Bismut-Chlor-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Cl-Bi}) = 2.50\text{ \AA}$).^[59] Die Abstände Bi1-Cl2

(3.1048(8) Å) und Bi1-Cl4 (3.3427(8) Å) bewegen sich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.83 Å).^[65]

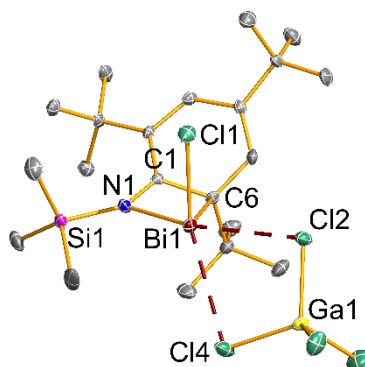


Abbildung 9: Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.315(2), Bi1-Cl1 2.4819(7), Bi1-C1 2.707(3), Bi1-C6 2.348(3), Bi1-Cl2 3.1048(8), Bi1-Cl4 3.3427(8), C1-N1 1.326(3); N1-Bi1-Cl1 89.25(6), N1-Bi1-C6 60.78(9), C6-Bi1-Cl1 91.38(7).

Die Winkel N1-Bi1-Cl1 (89.25(6)°) und C6-Bi1-Cl1 (91.38(7)°) sind nahe dem erwarteten Bindungswinkel von 90°. Der N1-Bi1-C6-Winkel hingegen ist mit 60.78(9)° sehr spitz (gespanntes, viergliedriges Ringsystem).

Es ergibt sich eine Koordinationszahl von fünf für Bi1. Mit dem freien Elektronenpaar am Bismutatatom liegt ein AX₅-System vor, dass nach dem VSEPR-Modell zu einer pseudo-oktaedrischen Umgebung führt.^[67] Für das reale AB₅E-System liegt eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung vor (Abb. 10). Eine andere Betrachtungsweise ist, dass das freie Elektronenpaar am Bismut mit hauptsächlich s-Orbitalcharakter keine Vorzugsausrichtung hat (*Inert-Pair Effect*).^[68] Eine ähnliche Situation wurde bereits für XeF₆ in der Gasphase beschrieben.^[69] Dann müsste die Situation in **4** als AB₅-System (trigonale Bipyramide) aufgefasst werden. Durch Verzerrung lässt sich die trigonale Bipyramide dann wieder in eine quadratische Pyramide überführen.

Die Beschreibung als AB₅E-System (quadratische Pyramide) ist die bessere Betrachtungsweise, da die berechnete ELF (Elektronenlokalisationsfunktion) ein freies Elektronenpaar am Bismutatatom zeigt (Abb. 10). Das freie Elektronenpaar am Bismutatatom ist sterisch aktiv, auch wenn der Effekt nur schwach ausgeprägt ist.

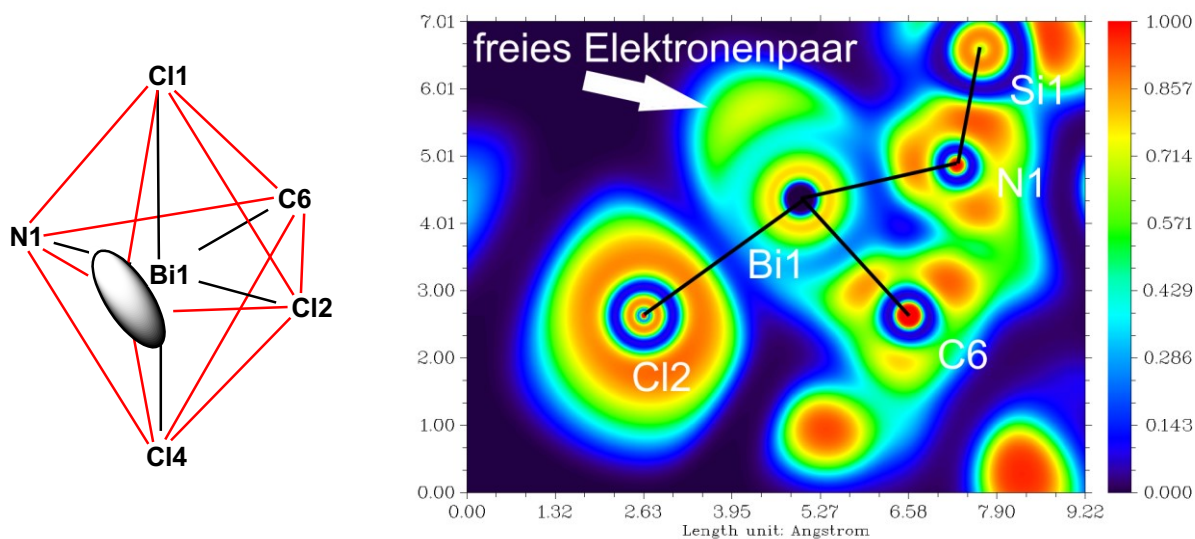


Abbildung 10: Das AB₅E-Realsystem (links) und ELF (rechts).

Um eine gute Beschreibung der Bindungssituation zu finden, wurde unter anderem eine NBO-Analyse durchgeführt. Die NBO-Analyse findet keine Bismut-Stickstoff-Bindung im Sinne einer kovalenten Bindung. Stattdessen kann die Situation als ein Silylimin aufgefasst werden mit einer formalen Doppelbindung zwischen N1 und C1. Das Bismutatom bindet mit kovalenten Bindungen an Cl1 und C6, wobei nach der NBO-Analyse die Bindungselektronen von Bi1-C6 zu etwa 70% am Kohlenstoff lokalisiert sind und die Bindung sowohl am Kohlenstoff- als auch am Bismutatom fast ausschließlich p-Orbitalcharakter besitzt (C6: 91%, Bi1: 96%). Die Wechselwirkung zwischen N1 und Bi1 kann im NBO-Bild als dative Bindung aufgefasst werden, da das freie Elektronenpaar des Iminostickstoffs Elektronendichte in die freie Valenz des formalen Bismutenium-Kations doniert (ca. 306 kJ/mol).

Die berechnete NBO-Ladungsverteilung ergibt etwa +1.4 Elementarladungen (e) für Bi1, $-1.1 e$ für N1, $-0.5 e$ für Cl1, $-0.4 e$ für C6. Die größte positive Ladungsdichte sitzt an Si1 (+1.9 e). Berechnet für die gesamte Trimethylsilylgruppe ergibt sich eine Gesamt-Partialladung von +0.6 e . Im Vergleich dazu besitzt die Bi1-Cl1-Einheit eine Gesamt-Partialladung von +0.9 e . Die positive Ladung des Kations ist auf der BiCl-Einheit lokalisiert.

Auf Grundlage einer NRT-Analyse (s. Abb. 11) wurde ein Satz von Lewis-Formeln für das vereinfachte System 4' mit Phenyl statt Supermesityl und SiH₃ statt SiMe₃ erhalten. Da ohne Begrenzung auf einen Schwellenwert der Delokalisationsenergie eine sehr große Anzahl an kanonischen Lewis-Formeln mit nur geringen Gewichtungen erhalten wurden (hauptsächlich

Mesomerie der Doppelbindungen der Phenyl-Gruppe), wurde der Mindestenergiebeitrag auf 80 kJ/mol festgesetzt. Dadurch wurde ein deutlich übersichtlicheres Bild erhalten.

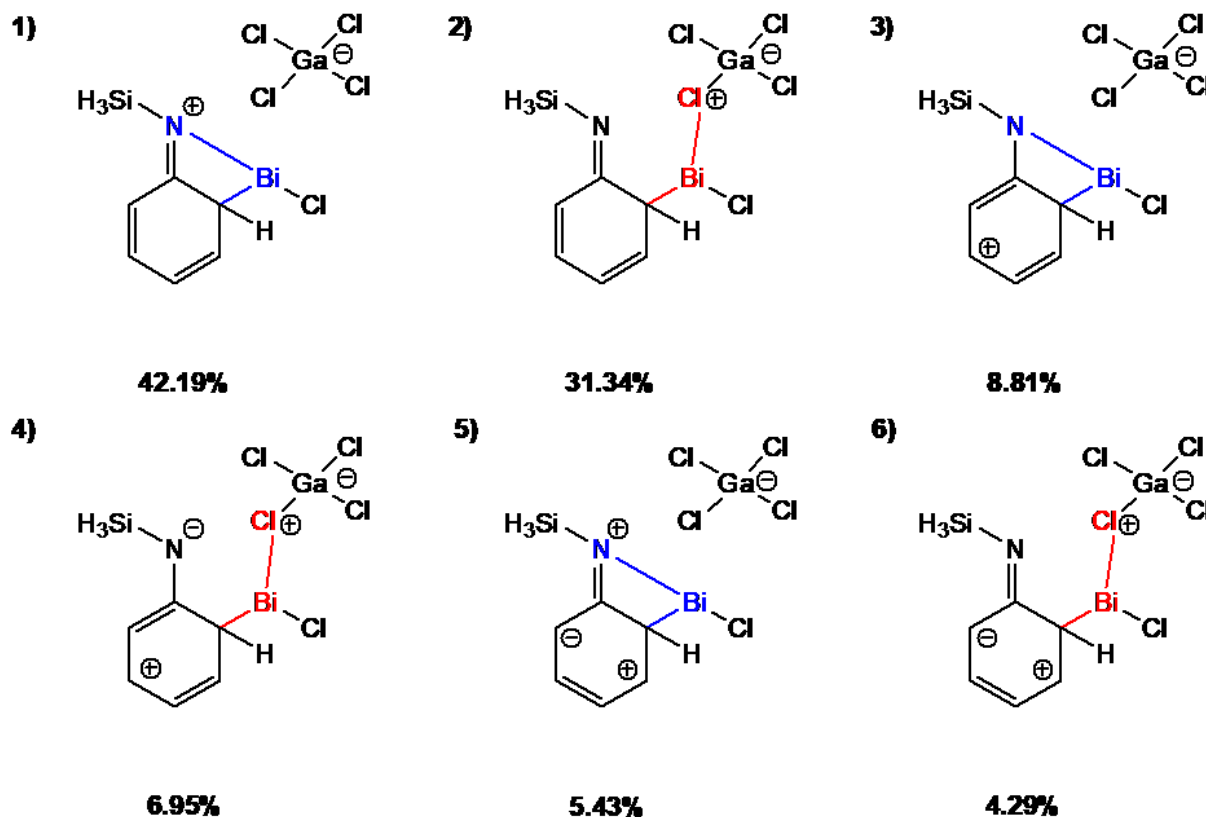


Abbildung 11: Ergebnis der NRT-Analyse für **4'** mit einem Schwellenwert der Delokalisationsenergie von 80 kJ/mol für den Elektronendichteübertrag.

Wie erwartet ist die Elektronendichte stark über den Kohlenstoffring delokalisiert. Die Bindungssituation lässt sich am besten so beschreiben, dass eine polarisierte Bismut-Chlor-Einfachbindung vorliegt. Außerdem bindet Bi1 mit einer formalen Einfachbindung an C6. Die Bi-N-Bindung kann als eine hochgradig polarisierte Einfachbindung bis hin zu einem Grenzfall zur dativen Bindung aufgefasst werden (in Übereinstimmung mit dem NBO-Bild). Die Bindungsordnung der Bi-N-Bindung ist nach der NRT-Analyse 0.56 (*Natural Bond Order*). Die Betrachtungen deuten auf eine Wechselwirkung zwischen N1 und Bi1 hin, die deutlich schwächer als die Bi-N-Bindung in **1** ist.

Nach den Valenzstrichformeln 2, 4 und 6 (Abb. 11) haben auch die Beschreibungen mit einem formalen Chloronium-Kation ein relativ hohes Gewicht. Die damit einhergehende starke Donor-Acceptor-Wechselwirkung des Bismutatoms mit einem Chloratom aus dem Tetrachlorogallat passt zur experimentellen Beobachtung, dass nach der Zugabe von Me_3SiN_3

wieder Verbindung **1** gebildet wird. Die Bindungssituation und Reaktivität in **4** wird also mit einer Resonanz aus den Valenzstrichformeln 1 und 2 aus Abb. 11 relativ gut beschrieben (Abb. 12).

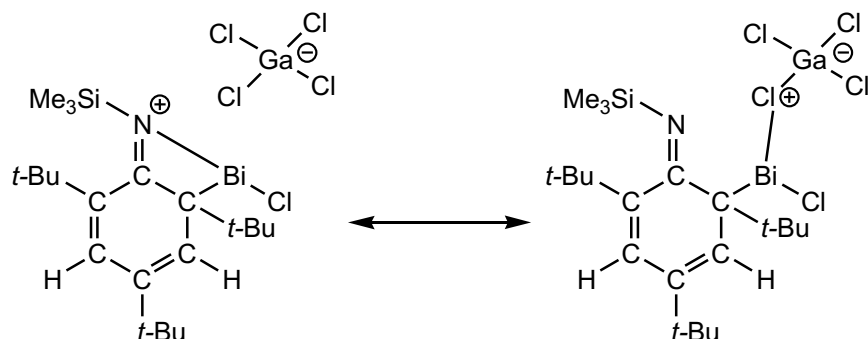
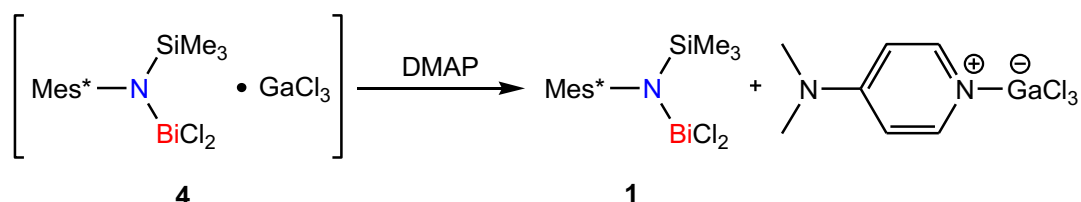


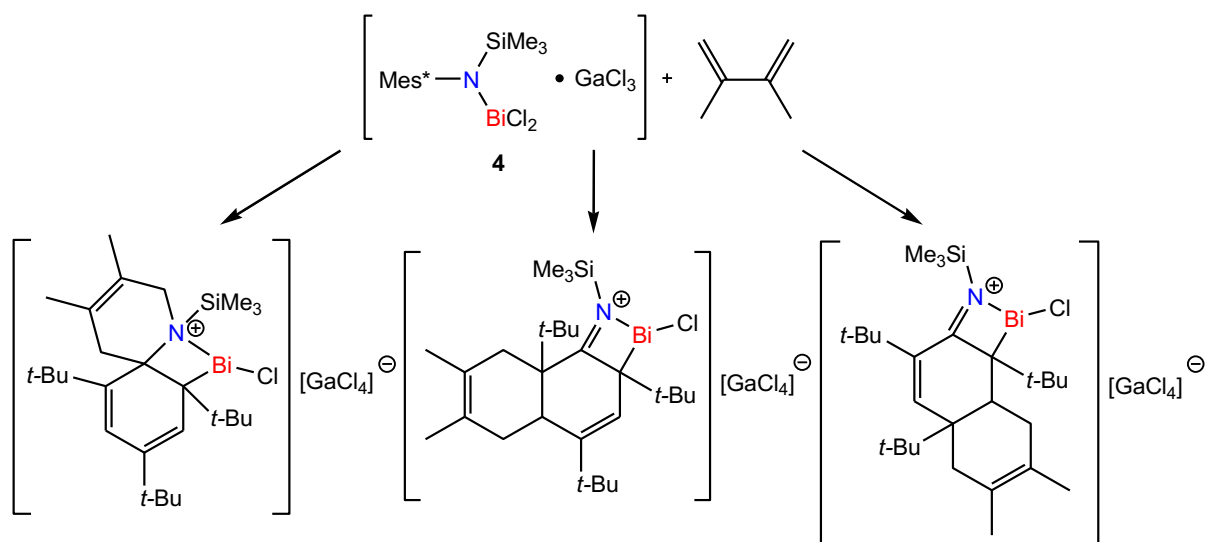
Abbildung 12: Am besten geeignete mesomere Grenzstrukturen im Lewis-Bild zur Beschreibung von Bindungssituation und Reaktivität von **4**.

Die Umsetzung von **4** bzw. **1** • GaCl₃ mit DMAP (4-*N,N*-Dimethylaminopyridin) führte lediglich zu einer Zersetzung und nicht zur Freisetzung von **1** (Schema 32). Im ¹H-NMR-Spektrum konnte in dem erhaltenen Produktgemisch Mes*N(SiMe₃)H nachgewiesen werden. Außerdem wurde wieder das Entstehen eines schwarzen Feststoffs beobachtet.



Schema 32: Geplante Freisetzung von **1** aus **4** mit Hilfe von DMAP.

Verbindung **4** wurde mit Dmb (Dimethylbutadien) umgesetzt. Wenn eine reaktive Doppelbindung in **4** vorhanden war, z. B. durch *in situ* Bildung einer Bismut-Stickstoff-Doppelbindung unter Me₃SiCl-Eliminierung, sollte diese in einer [4+2]-Cycloaddition reagieren (Schema 33). Da es sich aber um ein stark Lewis-saures System handelt, bestand die Gefahr einer Lewis-säuerkatalysierten Polymerisation von Dmb zu Methylkautschuk.^[70]



Schema 33: Mögliche Produkte einer [4+2]-Cycloaddition von **4** (auf Grundlage der Festkörperstruktur) mit Dmb.

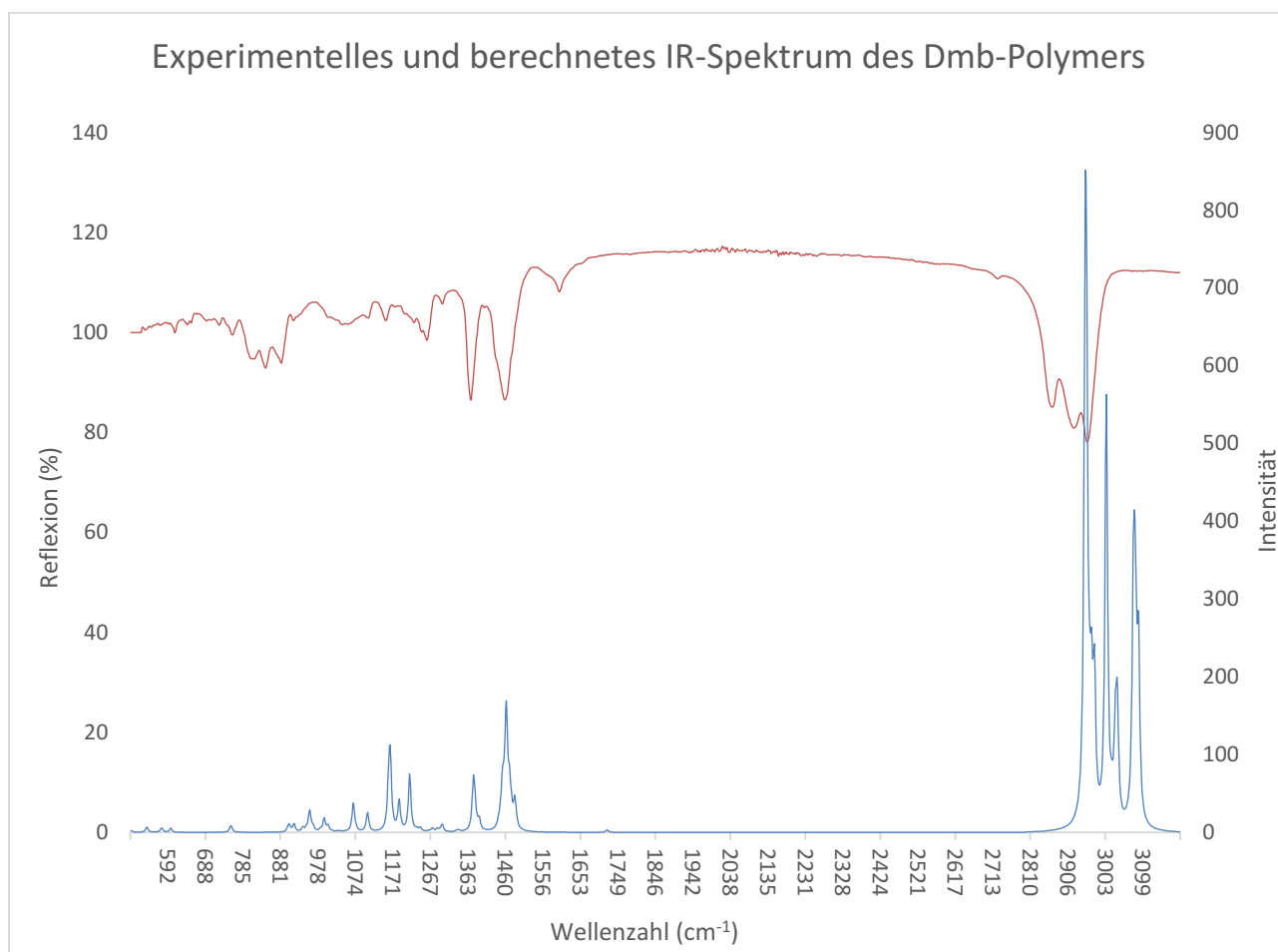
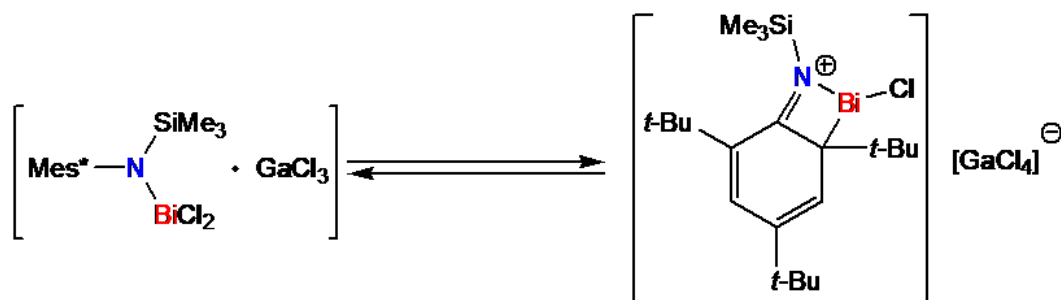


Abbildung 13: ATR-IR-Spektrum der gummiartigen Substanz aus der Umsetzung von **4** mit Dmb (rot) und berechnetes IR-Spektrum für das Dmb-Polymer-Modellsystem (blau).

Nach der Reaktion von **4** mit Dmb wurde eine gummiartige Substanz erhalten. Diese unlösliche Komponente wurde mittels ART-IR-Spektroskopie untersucht und zeigte Schwingungsbanden zwischen 2800 bis 2900 cm^{-1} (C-H-Banden) und im Fingerprint-Bereich zwischen 1600 und 500 cm^{-1} . Im Bereich von 2800 bis 1600 cm^{-1} waren keine weiteren Banden zu beobachten (Abb. 13).

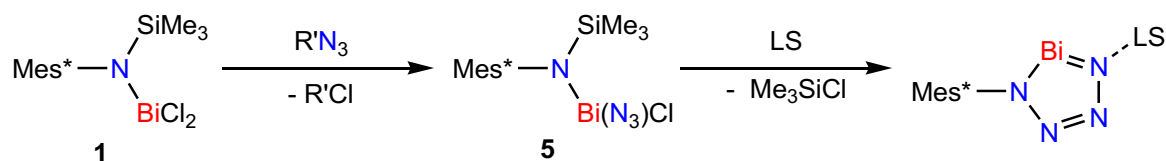
Es gibt einige Übereinstimmungen aber auch Abweichungen zwischen dem berechneten und dem experimentellen Spektrum. So tritt bei ca. 1600 cm^{-1} im experimentellen Spektrum noch eine Schwingungsbande auf. Diese für C-C-Schwingung im Aromaten typische Bande deutet darauf hin, dass noch Mes* in der gummiartigen Substanz enthalten war. Das Entstehen der Substanz wies dennoch auf einen Polymerisationsprozess hin. Es konnte nicht geklärt werden, ob die Polymerisation durch **4** oder freies Gallium(III)-chlorid ausgelöst wurde.

In Anbetracht der Reaktivität und des ^1H -NMR-Spektrums kann davon ausgegangen werden, dass **4** lediglich im Kristall aufgrund der Gitterenergie als Ionenpaar vorlag. In Lösung ist das Auftreten eines Addukt-Gleichgewichtes aus **1** und GaCl_3 anzunehmen (Schema 34).



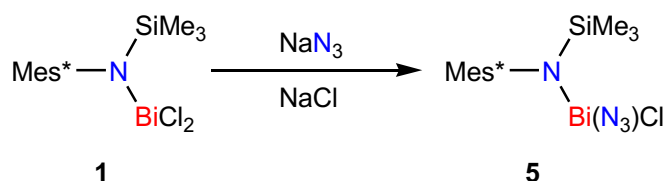
Schema 34: Vermutetes Gleichgewicht zwischen Addukt und Salz von **4** in Lösung.

Da es ausgehend von **1** ($\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$) nicht möglich war, ein Tetrazabismutol zu erhalten, wurde versucht, **1** in eine Chlor-Azid-Spezies zu überführen. Dadurch ist die Azid-Funktionalität direkt im Molekül enthalten und muss nicht nachträglich eingeführt werden (Schema 35).



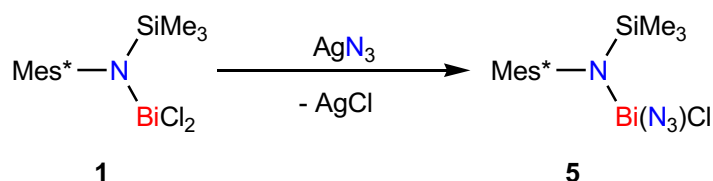
Schema 35: Geplante Reaktion zu $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}$ (**5**) und anschließende Umsetzung mit einer Lewis-Säure (LS = Lewis-Säure).

Dazu wurde **1** mit NaN_3 in THF bei Raumtemperatur für 18 h gerührt (Schema 36, analog zur Synthese von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$).^[52] Als Produkt dieser Reaktion konnte $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Es konnte kein Chlor-Azid-Austausch beobachtet werden.



Schema 36: Geplante Reaktion von **1** mit NaN_3 .

In einem weiteren Experiment wurde **1** mit GaCl_3 in Anwesenheit von NaN_3 umgesetzt. Aus Dichlormethan konnten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle erhalten werden. Röntgenographische Untersuchungen an einem Einkristall zeigten, dass es sich um eine neue Modifikation des Dichlormethan-Solvates von Verbindung **1** handelte. Mit NaN_3 konnte **1** nicht zur Reaktion gebracht werden, daher wurde **1** mit AgN_3 umgesetzt (Schema 37).



Schema 37: Reaktion von **1** mit AgN_3 .

Erste Versuche in Dichlormethan und Toluol als Lösungsmittel schlugen fehl und es wurde nur der Ausgangsstoff **1** nachgewiesen. Um Löslichkeitsprobleme zu umgehen, wurde die Reaktion in Acetonitril durchgeführt. Aus der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent AgN_3 in Acetonitril wurde die Zielverbindung erhalten. Allerdings konnte kein vollständiger Umsatz zu $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}$ (**5**) erreicht werden. Da immer noch Ausgangsstoff in der Reaktionslösung vorhanden war, kristallisierte **5** als Mischkristall mit **1** aus (Abb. 14).

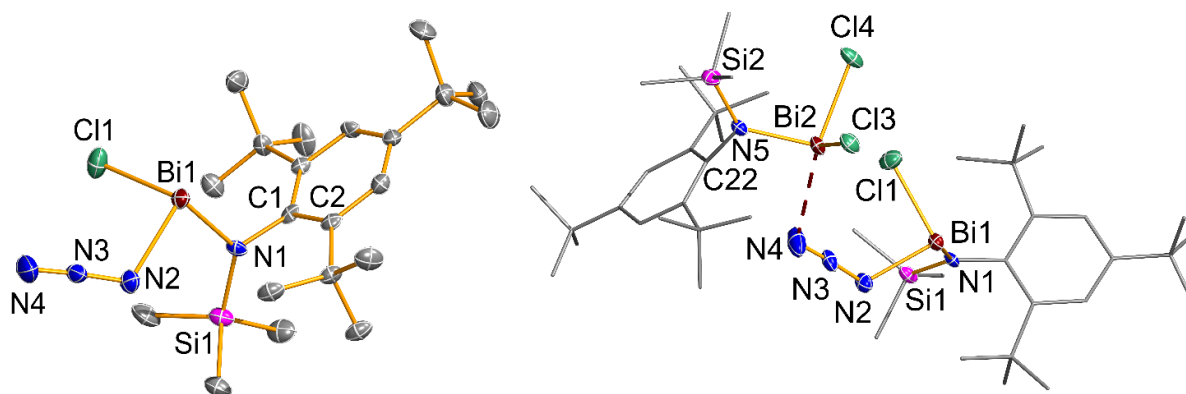
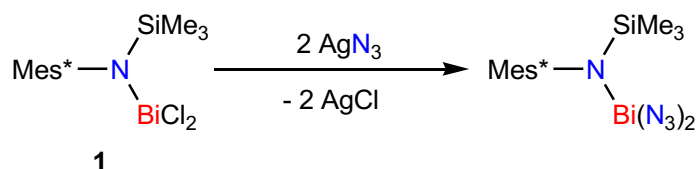


Abbildung 14: Darstellung der Molekülstruktur von **5** (A-Lage, links) und der asymmetrischen Einheit des Mischkristalls aus **5** und **1** (A-Lage, rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel: Bi1-N1 2.146(5), Bi1-Cl1 2.500(2), Bi1-N2 2.217(8), N2-N3 1.23(2), N3-N4 1.13(1), Bi1-C1 2.833(5), Bi2-N4 3.081(8), Bi2-N5 2.145(5), Bi2-Cl3 2.583(2), Bi2-Cl4 2.534(2), Bi2-C22 3.051(6); N1-Bi1-Cl1 104.5(2), N1-Bi1-N2 92.6(2), N2-Bi1-Cl1 90.4(2), N4-N3-N2 176.5(9), Bi1-N2-N3 113.9(6), N5-Bi2-Cl3 104.6(2), N5-Bi2-Cl4 98.3(2), Cl4-Bi2-Cl3 86.72(7), C1-N1-Bi1 102.8(3), C22-N5-Bi2 114.6(3).

Im Vergleich zu **1** ist in **5** der Abstand von Bi1 zum Ringkohlenstoff C1 nur geringfügig größer (**1**: C1-Bi1 = 2.781(6) Å; **5**: C1-Bi1 = 2.833(5) Å), aber der Abstand C22-Bi2 (**1** im Mischkristall) ist mit 3.051(6) Å um etwa 10% größer als in **1**. Der größere Abstand des Bismutatoms zum Aromaten lässt sich durch die intermolekulare Koordination von **5** und **1** im Mischkristall erklären. Dadurch, dass die Azid-Gruppe von **5** über den terminalen Stickstoff N4 an das Bismut-Atom Bi2 koordiniert, wird der π -Komplex mit dem Aromaten geschwächt. Der Abstand von N4 zu Bi2 beträgt 3.081(8) Å und liegt damit deutlich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N-Bi}) = 3.63 \text{ Å}$).^[65]

Verbindung **5** war in Lösung nicht stabil und Versuche durch weiteres Silberazid das Gemisch aus **5** und **1** in reines **5** als auch **1** mit zwei Äquivalenten AgN₃ in die Diazid-Spezies zu überführen scheiterten (Schema 38). Mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie konnten lediglich Mes*NH₂ und Mes*N(SiMe₃)H als Komponenten im Produktgemisch identifiziert werden. Verbindung **5** zersetzte sich sehr rasch und ließ sich in Lösung (NMR-spektroskopisch) nicht nachweisen.



Schema 38: Angestrebte Synthese der Diazido-Verbindung Mes*N(SiMe₃)Bi(N₃)₂.

Um eine selektivere Reaktion mit AgN₃ zu erreichen, sollte **1** in die Diiod-Verbindung Mes*N(SiMe₃)BiI₂ (**6**) überführt werden. Dazu wurde **1** mit zwei Äquivalenten Me₃SiI umgesetzt (Schema 39). Auch bei der Reaktion von **1** mit nur einem Äquivalent Me₃SiI wurde **6** zusammen mit noch nicht reagiertem Ausgangsstoff erhalten (Abb. 15). Die gemischte Chlor-Iod-Spezies konnte hingegen nie isoliert werden.



Schema 39: Synthese von **6**.

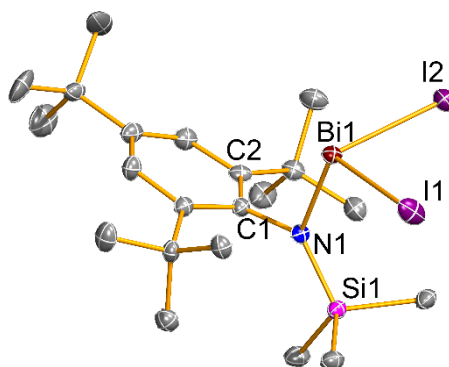
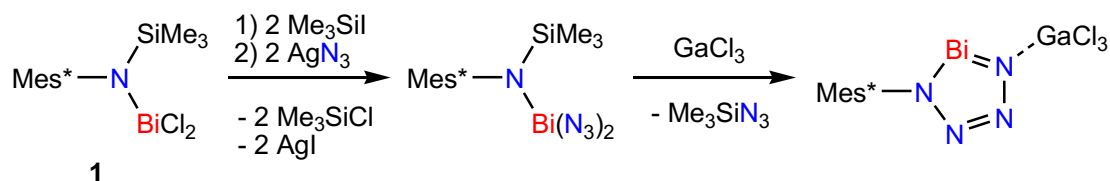


Abbildung 15: Darstellung der Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.170(3), Bi1-I1 2.8493(3), Bi1-I2 2.8820(3), Bi1-C1 2.813(3), N1-C1 1.447(4); I1-Bi1-I2 90.393(9), N1-Bi1-I1 105.78(7), N1-Bi1-I2 106.82(7), C1-N1-Bi1 100.2(2), C1-N1-Si1 133.4(2), Si1-N1-Bi1 126.1(2); Bi1-N1-C1-C2 93.7(3).

Verbindung **6** kristallisierte aus Fluorbenzol in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Struktur ist isotyp zur triklinen, solvat-freien Modifikation von **1** aber die Elementarzelle ist etwa 200 Å³ größer.

Der Abstand Bi1-C1 (2.813(3) Å) ist in **6** geringfügig größer als in **1** (C1-Bi1 = 2.781(6) Å). Der Unterschied ist aber nicht groß genug, um einen Einfluss der Substituenten am Bismutatome auf die Wechselwirkung mit dem π -System des Aromaten zu diskutieren. Alle anderen Abstände und Winkel bewegen sich im für die Verbindung erwarteten Bereich.

6 war in Lösung (CH₂Cl₂ bzw. CD₂Cl₂ oder Fluorbenzol) bei Raumtemperatur nicht stabil und es bildete sich ein schwarzer Feststoff und Mes*N(SiMe₃)H. Die Reaktion von **1** mit Me₃SiI konnte sowohl in CH₂Cl₂ als auch in Fluorbenzol bei –40 °C durchgeführt werden, wobei die Reaktion in Fluorbenzol zu höheren Ausbeuten führte. Auch wenn **6** als Feststoff unter Argon bei –35 °C aufbewahrt wurde, zersetzte sich die Verbindung innerhalb von etwa drei Wochen. Die roten Kristalle wurden schwarz und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Bildung von Mes*N(SiMe₃)H. Daher war eine Isolierung der Verbindung nicht sinnvoll und **6** wurde bevorzugt direkt nach der Synthese weiterverwendet werden z. B. in einer Reaktion mit AgN₃ und GaCl₃ (Schema 40).



Schema 40: Geplante Reaktionssequenz zum Tetrazabismutol über *in situ* generiertes Mes*N(SiMe₃)Bi(N₃)₂.

Aus dem dunklen Öl der Reaktion wurden farblose Kristalle von [Mes*NH₃][GaCl₄] erhalten (Abb. 16). Die Bildung dieser Verbindung trat aufgrund einer Zersetzungsreaktion auf und das dunkle Öl, das in dieser Reaktion entstand, spricht für die Bildung von Bismutspezies in einer niedrigen Oxidationsstufe, wie sie häufig bei Zersetzung der Aminobismutane beobachtet wird. Außerdem wurde die TMS-Gruppe eliminiert. In Anwesenheit von Chlorverbindungen ist die Bildung von Me₃SiCl sehr wahrscheinlich, konnte aber nicht experimentell nachgewiesen werden.

In $[\text{Mes}^*\text{NH}_3][\text{GaCl}_4]$ richtet sich ein Ammonium-Proton (H1a) zu einem Chloratom (Cl2) des Tetrachloridogallat-Anions aus. Der H1a-Cl2-Abstand (2.42(5) Å) spricht für eine Wasserstoffbrückenbindung.

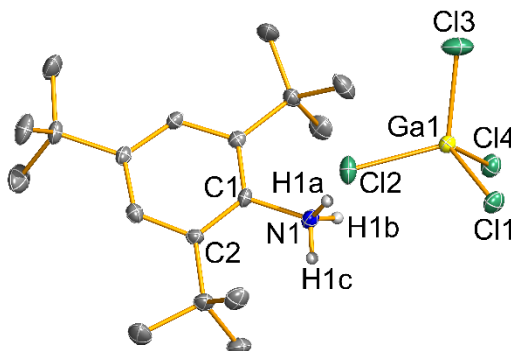


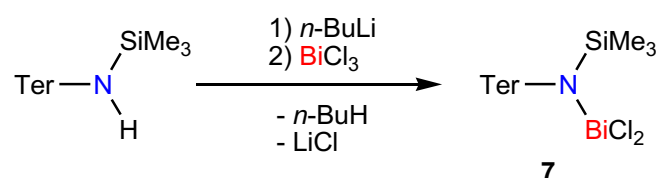
Abbildung 16: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Mes}^*\text{NH}_3][\text{GaCl}_4]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): C1-N1 1.482(3), Ga1-Cl1 2.1895(7), Ga1-Cl2 2.1823(7), Ga1-Cl3 2.1469(7), Ga1-Cl4 2.1840(7); C2-C1-N1 118.1(2), C6-C1-N1 117.9(2), C6-C1-C2 124.0(2).

Alle Experimente mit Mes^* haben nicht zur Zielverbindung (Tetrazabismutol) geführt. Mes^* hat sich als unvorteilhaft für die Synthese von Bismut-Stickstoff-Verbindungen herausgestellt, da das Lewis-saure Bismutatatom immer bestrebt war, den sehr elektronenreichen Kohlenstoff-Ring der Mes^* -Gruppe anzugreifen (z. B. **4**). Jedwede Substitution am Bismutatatom führte letztendlich zu hochreaktiven Verbindungen, die z. T. nicht abgefangen werden konnten, sodass nur Mes^*NH_2 oder $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ als Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Parallel zur Bildung der freien Amine wurde immer die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet. Generell war die Bildung von „bismuth black“ (elementares Bismut, Bismut-Subhalogenide) ein Hauptgrund dafür, dass es sehr schwierig war, die entstandenen Produkte zu isolieren. $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) scheint durch den intramolekularen Mentschutkin-artigen Komplex gerade noch stabil zu sein. Substitution am Bismutatatom störte dieses Gleichgewicht und führte in vielen Fällen zu deutlich empfindlicheren Verbindungen oder direkt zu Zersetzung.

3.2 $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ – Synthese und Reaktivität

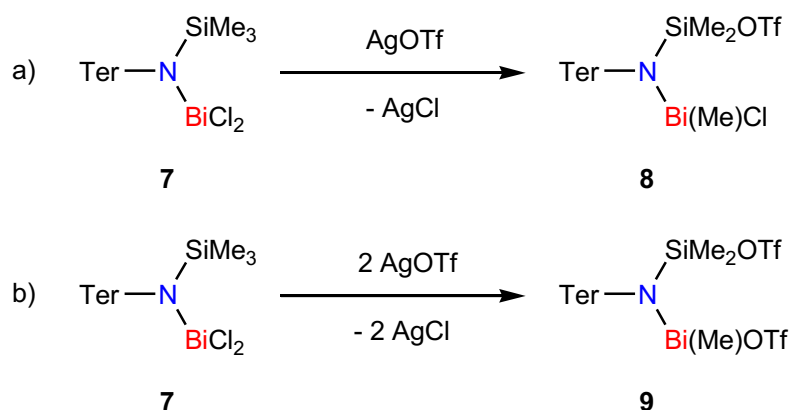
Die Terphenyl-Gruppe (Ter, 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) wurde zum Vergleich mit der Mes^* -Gruppe untersucht. Dabei ging es hauptsächlich um die Frage, wie sich Mes^* und

Terphenyl in der Stabilisierung von N-Bi-Verbindungen unterscheiden. Die Terphenyl-Gruppe (232°) hat einen vergleichbaren maximalen Kegelwinkel zum Mes* (251°) und kann damit als ähnlich sterisch-anspruchsvoll gelten ($d(\text{C-N}) = 1.45 \text{ \AA}$).^[71] Allerdings ragen die Mesityl-Substituenten (2,4,6-Trimethylphenyl) des Terphenyls weiter in den Raum, wohingegen die *t*-Bu-Gruppen des Mes* nur relativ nahe am zentralen Aromaten den Raum abdecken. Ein Vorteil der Terphenyl-Gruppe gegenüber Mes* ist, dass die flankierenden Mesityl-Gruppen mit ihrem π -System Lewis-saure Atome stabilisieren können. Solche intramolekularen Mentschutkin-artigen Komplexe mit Bismutatomen sind z. B. beim Ar* (2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-R-phenyl, R = Methyl, *tert*-Butyl) bekannt und stabilisieren z. B. hochreaktive Bismutenium-Kationen.^[18]



Schema 41: Synthese von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**7**).

Die Synthese der Ausgangsverbindung $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**7**) wurde bereits beschrieben.^[17] Die Reaktion von *in-situ* generiertem $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ mit BiCl_3 (Schema 41) führte zu moderaten Ausbeuten (30 bis 40%) von **7**.



Schema 42: Reaktion von **7** mit einem (a) und zwei (b) Äquivalenten AgOTf.

7 wurde mit einem und zwei Äquivalenten AgOTf umgesetzt (Schema 42). Es konnte selektiv ein bzw. zwei Chlor-Substituenten ausgetauscht werden. In jedem Fall fand ein Methyl-Triflat-Austausch statt, wie er auch schon bei den analogen Arsen- bzw.

Antimonverbindungen beobachtet wurde.^[52,72] Die Bildung eines *cyclo*-Dibismadiazans wurde nicht beobachtet.

Verbindung **8** und **9** kristallisierten aus Benzol als Benzol-Solvate (Abb. 17), wobei **8** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei Benzolmolekülen und **9** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit nur einem Solvatmolekül kristallisierte.

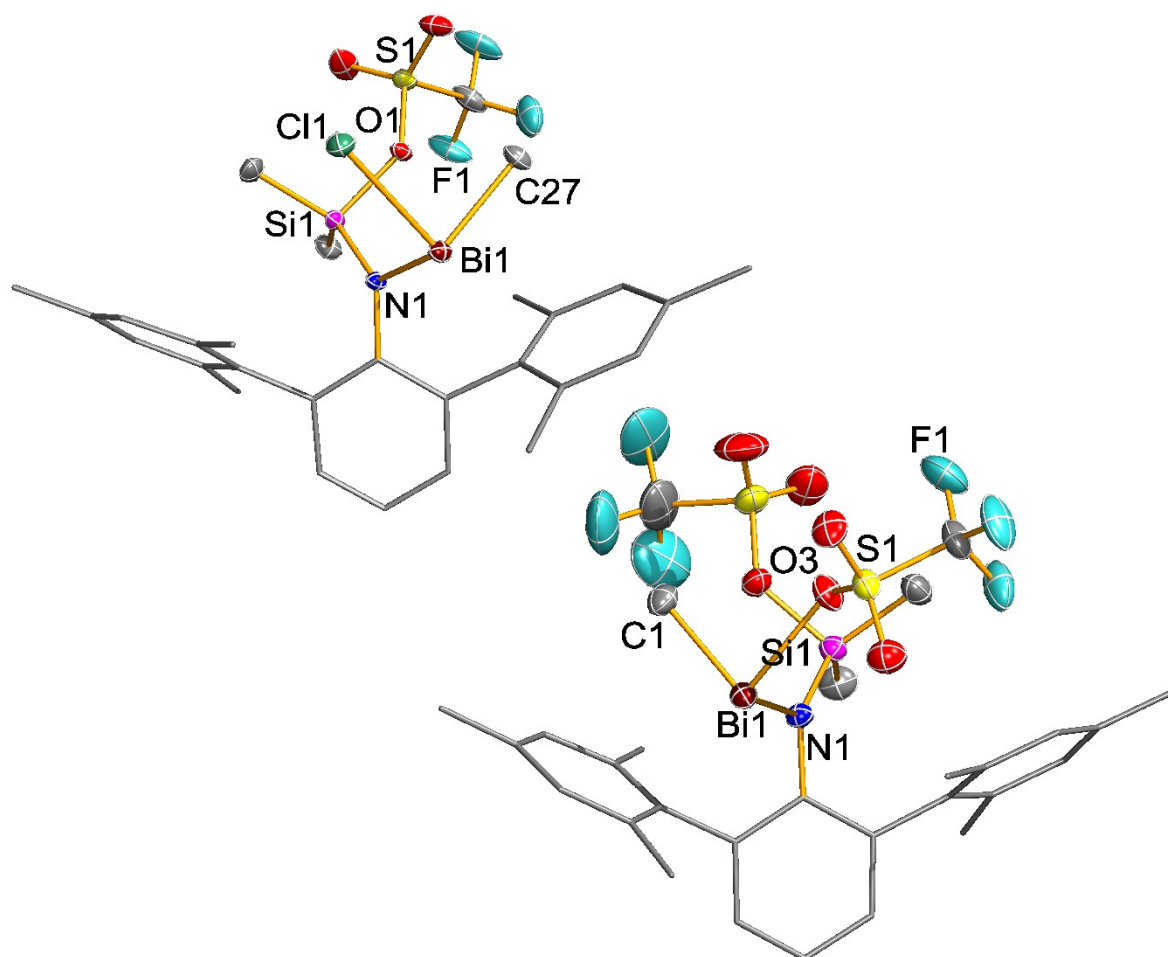


Abbildung 17: Molekülstruktur von **8** (linksoben) und Molekülstruktur von **9** (A-Lage, rechtsunten). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): **8**: Bi1-N1 2.232(2), Bi1-C27 2.231(2), Bi1-Cl1 2.5345(7), N1-Si1 1.705(2), N1-C1 1.430(3), Si1-O1 1.771(2), O1-S1 1.511(2); C27-Bi1-Cl1 89.91(8), C27-Bi1-N1 101.62(9), N1-Bi1-Cl1 97.57(6), C1-N1-Bi1 110.2(2), C1-N1-Si1 124.8(2), Si1-N1-Bi1 125.0(1), S1-O1-Si1 134.7(1); Bi1-N1-C1-C2 127.7(2), Si1-N1-C1-C2 -51.2(3); **9**: Bi1-N1 2.224(2), Bi1-C1 2.219(2), Bi1-O3 2.375(2), N1-Si1a 1.709(2), N1-C6 1.427(2), Si1a-O4a 1.751(2); C1-Bi1-O3 83.05(6), C1-Bi1-N1 101.87(6), N1-Bi1-O3 93.38(5), C6-N1-Bi1 107.79(9), Si1a-N1-Bi1 128.17(9), C6-N1-Si1a 124.0(1), S1-O3-Bi1 124.05(8), S2a-O4a-Si1a 130.7(1); Bi1-N1-C6-C7 50.2(2), Si1a-N1-C6-C7 -129.2(2).

Die Atomabstände und Winkel in **8** bewegen sich im erwarteten Bereich, aber Verbindung **9** weist eine Besonderheit auf. Der Abstand Bi1-O3 (Triflat) 2.375(2) Å ist länger als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-O}) = 2.14 \text{ Å}$).^[59] Das Triflat-Anion kann als *weakly-coordinating-anion* (WCA) betrachtet werden und als Grenzfall kann **9** als Triflat-stabilisiertes Bismutenium-Kation und damit niedervalente Bi-N-Verbindung angesehen werden.

Der Ladungsübertrag vom Triflat-Anion auf das Bismutenium-Kation beträgt $-0.28 e$ (auf Basis von NBO-Partialladungen). Im NLMO-Bild wird das Bismutatatom mit einer freien Valenz beschrieben, also als echtes Bismutenium-Kation. Das Bismutatatom wird durch Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar vom Aminostickstoff (ca. 42 kJ/mol) stabilisiert. Der Beitrag ist allerdings gering und der daraus resultierende Doppelbindungscharakter spielt nur eine untergeordnete Rolle, wie auch aus dem Bi-N-Abstand hervorgeht (Bi1-N1 = 2.224(2) Å; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.22 \text{ Å}$).^[59] Die Stabilisierung erfolgt hauptsächlich durch die freien Elektronenpaare am Triflat-Sauerstoffatom O3, wobei alle drei freien Elektronenpaare beteiligt sind, aber das zum Bismutatatom ausgerichtete den größten Beitrag liefert (ca. 327 kJ/mol). Zwar gibt es in **9** noch Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation aber eine Beschreibung als Bismutenium-Triflat ist nach der berechneten elektronischen Situation gerechtfertigt. Damit konnte mit **9** eine niedervalente Bismut-Stickstoff-Verbindung erhalten werden.

Tabelle 2: Ausgesuchte Winkel (°) in **8** und **9** (A-Lage).

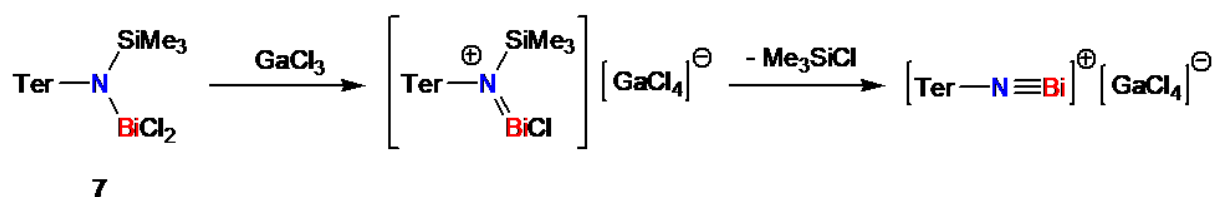
Winkel	8	9
C-Bi-N	101.6	101.9
N-Bi-X	97.6	93.4
C-Bi-X	89.9	83.1

8: X = Cl; **9:** X = OTf.

Alle Winkel am Bismut sind sowohl in **8** als auch in **9** nahe 90° (Tab. 2). Die Winkelsumme am Bismut beträgt in **8** 289.1° und ist damit deutlich größer als in **9** mit 278.4°. Während die Kohlenstoff-Bismut-Stickstoff-Winkel mit rund 102° ungefähr gleich groß sind, sind alle

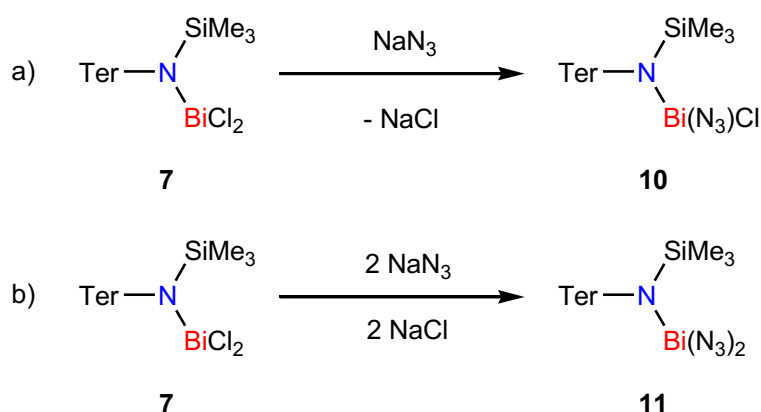
Winkel in **8**, an denen Chlor beteiligt ist, deutlich größer als die entsprechenden Winkel zum Sauerstoff der Triflat-Gruppe in **9**. Ein Grund hierfür liegt in dem WCA-Charakter des Triflats, sodass die Bindung hier fast vollständig ionisch ist und der Winkel relativ beliebige Größen annehmen kann. Die Bismut-Chlor-Bindung besitzt einen größeren kovalenten Charakter, wodurch der Winkel durch die Ausrichtung der Orbitale vorgegeben wird.

Um die Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren zu untersuchen, wurde **7** mit einem Äquivalent GaCl₃ umgesetzt (Schema 43).



Schema 43: Geplante Reaktion von **7** zu niedervalenten Bi-N-Verbindungen mit GaCl₃.

Experimentell konnte weder ein Aminochlorbismutenium-Kation noch ein Bismadiazonium-Salz nachgewiesen werden. Statt dessen wurden aus der violetten Reaktionslösung farblose Kristalle von TerNH₂ • GaCl₃ und [TerNH₃]⁺[GaCl₄][−] erhalten. Die Reaktion wurde sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Me₃SiN₃ durchgeführt. Es konnte keine Bismuthaltige Verbindung isoliert werden. Es gibt im ¹H-NMR-Spektrum Hinweise darauf, dass Me₃SiCl gebildet wurde. Die violette Farbe der Reaktionslösung könnte auf fein verteilte Bismutverbindungen niedriger Oxidationsstufe bzw. elementares Bismut zurückzuführen sein.



Schema 44: Reaktion von **7** mit einem (a) und zwei (b) Äquivalenten NaN₃.

Ausgehend von **7** war es nicht möglich ein Tetrazabismutol oder ein Bismadiazonium-Kation zu erhalten. Es wurde wie schon bei **1** versucht, die Azid-substituierten Derivate $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}$ (**10**) und $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{N}_3)_2$ (**11**) zu synthetisieren. Dazu wurde **7** mit einem bzw. zwei Äquivalenten Natriumazid umgesetzt (Schema 44).

Verbindung **10** kristallisierte aus Benzol bei Raumtemperatur in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Äquivalent Benzol als Solvat-Molekül. Das Chloratom überbrückt zum nächsten Molekül und es bildet sich ein Dimer mit einem Inversionszentrum in der Mitte des Bi_2Cl_2 -Rings (Abb. 18).

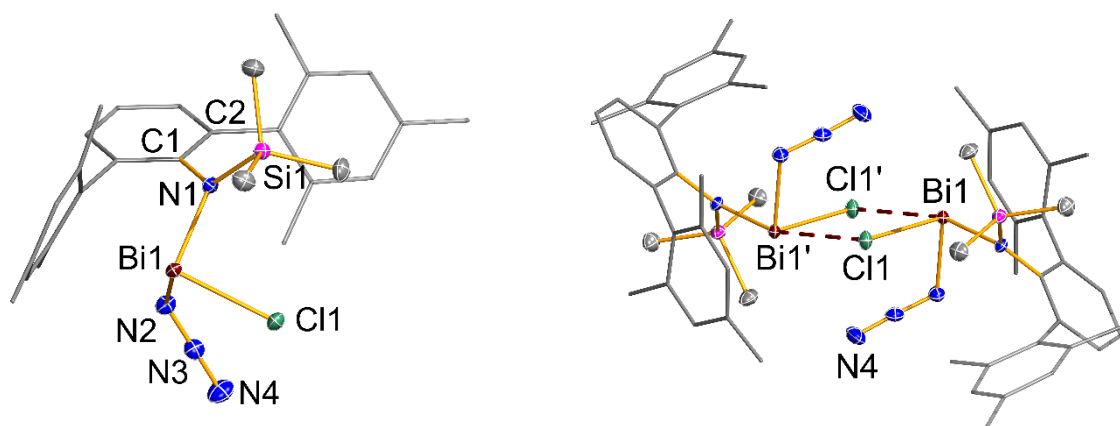


Abbildung 18: Molekülstruktur (links) und Dimer-Struktur (rechts) von **10** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.180(1), Bi1-N2 2.218(2), Bi1-Cl1 2.5642(3), N1-Si1 1.751(1), N1-C1 1.420(2), N2-N3 1.207(2), N3-N4 1.150(2); N1-Bi1-Cl1 95.02(3), N1-Bi1-N2 92.31(4), N2-Bi1-Cl1 89.89(3), C1-N1-Bi1 115.38(8), C1-N1-Si1 127.66(9), Si1-N1-Bi1 115.60(5), N3-N2-Bi1 116.1(1), N4-N3-N2 177.0(2); Bi1-N1-C1-C2 -138.4(1), Si1-N1-C1-C2 55.7(2); Bi1-Cl1' 3.3483(5), N4-Bi1' 3.411(2), Cl1-Bi1-Cl1' 83.07(2), Bi-Cl1-Bi1' 96.93(2).

Die Bindung Bi1-Cl1 ist mit 2.5642(3) Å etwas länger als für eine Bismut-Chlor-Einfachbindung zu erwarten ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Cl-Bi}) = 2.50 \text{ Å}$).^[59] Der Grund hierfür ist die bisphenoidale Koordination des Bismutatoms durch das Chloratom des gegenüberliegenden Moleküls Cl1'. Der Abstand Bi1-Cl1' beträgt 3.3483(5) Å und liegt innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Cl-Bi}) = 4.36 \text{ Å}$).^[65] Solche intermolekularen Wechselwirkungen sind für diverse Aminochlorbismutane bekannt,^[17] allerdings führen diese nicht zu so starken Aufweitungen des Bi-Cl-Abstandes. Das endständige Stickstoffatom der Azid-Gruppe N4 befindet sich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien

(N4-Bi1' = 3.411(2) Å, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{N-Bi}) = 4.2 \text{ Å}$)^[65] des Bismutatoms des gegenüberliegenden Moleküls. Quantenchemische Berechnungen sagen nur eine elektrostatische Wechselwirkung aber keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung voraus.

Dass die Bismut-Azid-Bindung einem partiell kovalenten Charakter hat, steht im Einklang mit dem Winkel N3-N2-Bi1 (116.1(1)°). Während ionische Azide linear koordinieren (z. B. Alkali-Azide), binden Azide, in denen ein kovalenter Bindungsanteil eine Rolle spielt, gewinkelt.^[73,74] Außerdem sind die Abstände laut Lewis-Bild zwischen den einzelnen Stickstoff-Atomen nicht mehr identisch (Abb. 19). Der Abstand zwischen dem bindenden (N_α) und dem zentralen Stickstoff-Atom (N_β) ist dann länger als zwischen dem zentralen und dem terminalen Stickstoff-Atom (N_γ).



Abbildung 19: Lewis-Formeln für ionische (**A**, linear) und kovalent gebundene Azide (**B**, *trans-bent*).

In **10** ist der Abstand N2-N3 (1.207(2) Å) länger als der Abstand N3-N4 (1.150(2) Å). Damit liegen beide Abstände im Bereich einer N-N-Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20 \text{ Å}$).^[59] Die unterschiedlichen Stickstoff-Stickstoff-Abstände und die angedeutete *trans-bent* Struktur ($\angle \text{N4-N3-N2} = 177.0(2)^\circ$) sind ein weiterer Hinweis auf einen kovalenten Bindungsanteil der Bindung Bi1-N2.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation wurden Berechnungen in der Gasphase sowohl zum Monomer, als auch zum Dimer durchgeführt. Ausgewählte berechnete und aus der Röntgenstruktur entnommene Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Die berechneten Parameter der Dimer-Struktur stimmen etwas besser mit der Festphasenstruktur überein als die Parameter der Monomer-Struktur. Zwar werden sowohl in der Monomer- als auch Dimer-Struktur die Atomabstände etwas überschätzt, aber die berechneten Winkel der Dimer-Struktur geben die Festkörperstruktur besser wieder. Insbesondere der Trend $\angle(\text{N1-Bi1-Cl1}) > \angle(\text{N1-Bi1-N2}) > \angle(\text{N2-Bi1-Cl1})$ wird nur in der

berechneten Dimer-Struktur beobachtet. Daher wird für die weitere Betrachtung der elektronischen Situation das Dimer-Modell verwendet.

Tabelle 3: Ausgesuchte berechnete (ber.) und beobachtete (exp., Einkristallstruktur) Atomabstände [Å] und Winkel [°] von **10**.

	Ber. Monomer	Ber. Dimer (C _i)	Exp.
Bi1-N1	2.21	2.22	2.18
Bi1-N2	2.22	2.24	2.22
Bi1-Cl1	2.53	2.61	2.56
N1-Bi1-Cl1	97.1	97.5	95.0
N1-Bi1-N2	99.2	94.4	92.3
N2-Bi1-Cl1	91.4	87.4	89.9
N3-N2-Bi1	120.3	117.6	116.1

Die Azid-Bismut-Bindung ist zu etwa 84% am Stickstoff N2 lokalisiert. Die Bindung ist also, wie aus den Strukturdaten abgeleitet, stark polarisiert, hat aber noch einen kovalenten Anteil. Im NBO-Bild werden laut Berechnung die Valenzelektronen in der Azid-Einheit wie folgt verteilt: Neben der Bindung zum Bismut besitzt N2 zwei freie Elektronenpaare und eine Bindung zu N3; N3 besitzt drei Bindungen zu N4 (wobei eine Bindung in einem formalen sp-Hybridorbital und die beiden anderen in fast reinen p-Orbitalen an N3 lokalisiert sind); und N4 verfügt über ein freies Elektronenpaar. Damit ergibt sich eine Lewis-Formel wie in Abbildung 43 B. Die Bindung des Bismuts zum Azid ist als stark polare Atombindung aufzufassen.

Nach der NBO-Analyse ist die Wechselwirkung des Bismutatoms mit dem Chloratom Cl1 als stark polarisierte Bindung zur Grenze einer ionischen Bindung aufzufassen. Außerdem gibt es eine Wechselwirkung von etwa 80 kJ/mol zwischen Cl1 und Bi1' vom gegenüberliegenden Molekül. Damit kann auch über quantenchemische Berechnungen gezeigt werden, dass die Dimer-Struktur durch Wechselwirkungen der Bismutatome mit den Chloratomen des gegenüberliegenden Moleküls bevorzugt gebildet wird.

Verbindung **11** kristallisierte ebenfalls aus Benzol als Benzol-Solvat, allerdings in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. **11** bildet im Kristall ebenfalls dimere Strukturen und überbrückt über eine Azid-Gruppe mit einer $\mu_{1,1}$ -Verknüpfung (Abb. 20). In der Reaktion mit NaN_3 konnte kein vollständiger Umsatz zum Diazid erreicht werden. Daher kristallisierte **11** zusammen mit ca. 17% **10**. Die Kristallstruktur weist eine Fehlordnung auf, bei der die überbrückende Azid-Gruppe N2-N3-N4 partiell mit Chlor besetzt ist. Solche Azid/Chlor-Fehlordnungen konnten auch schon bei der analogen Antimonverbindung beobachtet werden.^[52] Außerdem können halogenierte Lösungsmittel wie Dichlormethan an Halogen/Pseudohalogen-Austauschreaktionen beteiligt sein, wie beispielsweise für binäres Bismut(III)-azid gezeigt werden konnte.^[74] Bei der Synthese von **11** wurde allerdings kein chloriertes Lösungsmittel verwendet, weshalb hier nur eine unvollständige Reaktion mit NaN_3 der Grund für die partielle Chlor-Besetzung sein konnte.

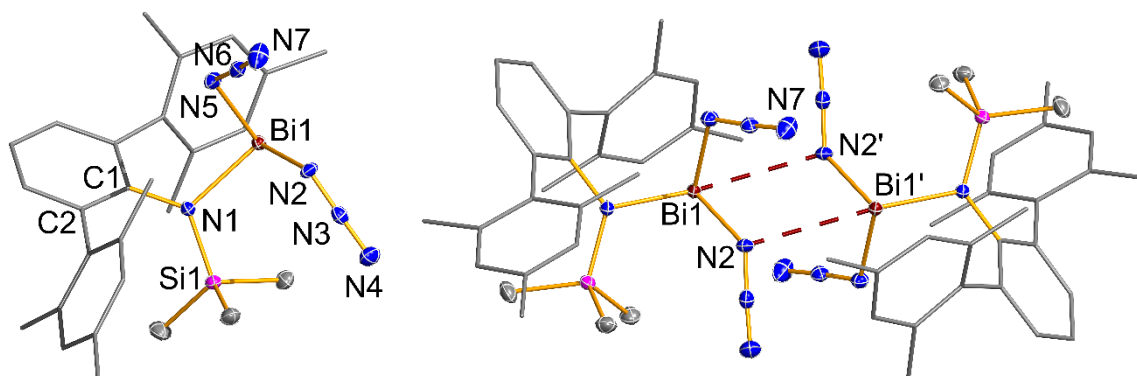


Abbildung 20: Molekülstruktur (links) und Dimer-Struktur (rechts) von **11** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.184(2), Bi1-N2 2.287(5), Bi1-N5 2.214(2), N1-Si1 1.753(2), N1-C1 1.420(2), N2-N3 1.227(3), N3-N4 1.152(3), N5-N6 1.214(2), N6-N7 1.146(2); N1-Bi1-N2 96.8(2), N1-Bi1-N5 92.26(5), N5-Bi1-N2 83.9(2), C1-N1-Bi1 117.12(9), C1-N1-Si1 128.0(1), Si1-N1-Bi1 113.39(6), N3-N2-Bi1 122.7(4), N6-N5-Bi1 166.7(1), N4-N3-N2 175.6(3), N7-N6-N5 176.2(2); Bi1-N1-C1-C2 -139.6(2), Si1-N1-C1-C2 55.6(2); Bi1-N2-N2' 3.120(6), N7-Bi1' 3.281(2); N2-Bi1-N2' 74.6(2), Bi1-N2-Bi1' 105.4(2).

Die Abstände vom Bismutatatom zu den beiden Azid-Stickstoffatomen Bi1-N5 (2.214(2) Å) und Bi1-N2 (2.287(5) Å) sind beide im Bereich für eine Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}} = 2.22$ Å)^[59] aber leicht unterschiedlich. N2 ist Teil der überbrückenden Azid-Einheit, das in **11** anstelle des Chloratoms in **10** eine dative Bindung zum gegenüberliegenden Molekül aufbaut

(Bi1-N2' = 3.120(6) Å, $\Sigma r_{\text{vdw}} = 4.2$ Å).^[65] Deshalb ist der Abstand Bi1-N2 etwas länger als Bi1-N1.

Die Azid-Gruppen winkeln beide ab ($\angle(\text{N3-N2-Bi1}) = 122.7(4)^\circ$; $\angle(\text{N6-N5-Bi1}) = 166.7(1)^\circ$) und die Abstände des zentralen Azid-Stickstoffs (N_β) zum terminalen (N_γ) ($\text{N3-N4} = 1.152(3)$ Å; $\text{N6-N7} = 1.146(2)$ Å) sind kürzer als die Abstände des zentralen N-Atoms zum ans Bismut bindenden Stickstoffs (N_α) ($\text{N2-N3} = 1.227(3)$ Å; $\text{N5-N6} = 1.214(2)$ Å). Die Bindung der Azid-Stickstoffe zum Bismut haben also einen kovalenten Bindungsanteil wie in **10**.

Versuche **11** ohne partielle Besetzung einer Azid-Funktionalität mit Chlor über eine Reaktion mit AgN_3 zu erhalten, führten lediglich zur Zersetzung in komplexe Produktgemische, aus denen keine Verbindung isoliert werden konnte. NMR-spektroskopisch konnten TerNH_2 und $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ nachgewiesen werden.

Die Reaktion von **10** mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei -80 °C führte nach der Entfernung des Lösungsmittels zur Bildung eines roten Öls. Es konnten keine für die Einkristallstrukturanalytik geeigneten Kristalle gezüchtet werden und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich ein komplexes Produktgemisch gebildet hatte. Auch mit der Chlor-Azid-Verbindung **10** konnte in einer Reaktion mit einer Lewis-Säure die Bildung eines Tetrazabismutol nicht beobachtet werden.

Im Vergleich zur Mes^* -Spezies wurde auch die Terphenyl-Verbindung **7** mit Me_3SiI in das Iod-Derivat $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiI}_2$ (**12**) überführt (Schema 45).



Schema 45: Reaktion von **7** mit Me_3SiI .

Ähnlich wie schon bei den Mes^* -Systemen ist die Iod-Verbindung **12** deutlich empfindlicher als die Chlor-Verbindung **7** und zersetzte sich bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 ($t_{1/2} \approx 2$ h, ^1H -NMR-Experiment). Allerdings ist **12** in Dichlormethan bei -40 °C stabil, während sich die Mes^* -Verbindung unter diesen Bedingungen schon langsam zersetzte. Zersetzungsprodukte sind genau wie bei der Mes^* -Verbindung die freien Amine und ein schwarzer Feststoff.

Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließen sich aus Dichlormethan dunkelrote Kristalle von **12** erhalten. **12** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 21).

Der Abstand Bi1-I1 ($2.8992(3)\text{ }\text{\AA}$) ist etwas größer als Bi1-I2 ($2.8455(4)\text{ }\text{\AA}$), da auch **12** im Kristall Dimere bildet, an denen ein Iodatome beteiligt ist ($\text{Bi1-I1}' = 3.6950(4)\text{ }\text{\AA}$, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{I-Bi}) = 4.58\text{ }\text{\AA}$).^[65]

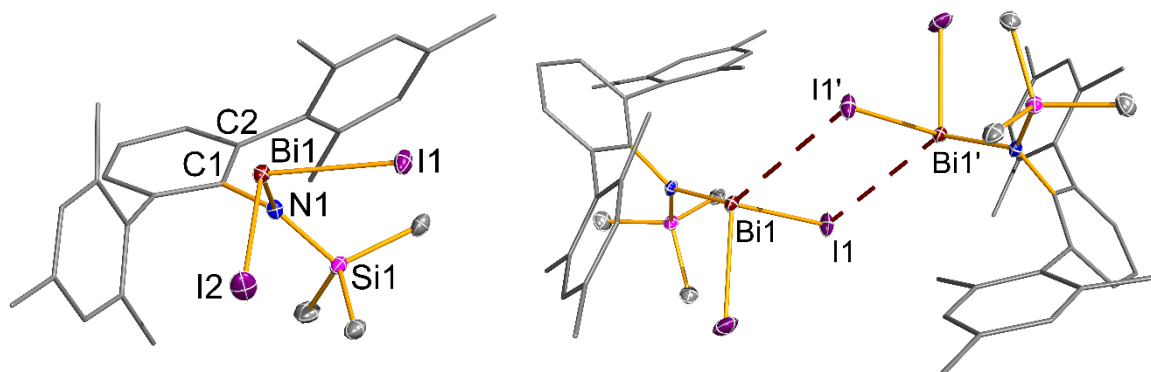


Abbildung 21: Molekülstruktur (links) und Dimer-Struktur (rechts) von **12** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei $123(2)\text{ K}$ (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^{\circ}$): Bi1-N1 $2.166(3)$, Bi1-I1 $2.8992(3)$, Bi1-I2 $2.8455(4)$, N1-Si1 $1.762(3)$, N1-C1 $1.431(5)$; N1-Bi1-I1 $97.29(8)$, N1-Bi1-I2 $110.07(8)$, I1-Bi1-I2 $92.25(1)$, C1-N1-Bi1 $110.9(2)$, C1-N1-Si1 $123.7(3)$, Si1-N1-Bi1 $125.4(2)$; Bi1-N1-C1-C2 $123.2(3)$, Si1-N1-C1-C2 $-59.6(5)$; Bi1-I1' $3.6950(4)$; I1-Bi1-I1' $80.573(9)$, Bi1-I1-Bi1' $99.427(9)$.

In **12** ist die Abweichung von der perfekten trigonal-pyramidalen Umgebung an Bi1 besonders groß (Winkelsumme = 299.6°). Insbesondere die Winkel an denen der Amino-Stickstoff beteiligt ist ($\angle(\text{N1-Bi1-I1}) = 97.29(8)^{\circ}$; $\angle(\text{N1-Bi1-I2}) = 110.07(8)^{\circ}$) sind deutlich größer als 90° , während $\angle(\text{I1-Bi1-I2}) = 92.25(1)^{\circ}$ nahezu rechtwinklig ist. Die Größe der Iodatome spielt hier eine Rolle. Ein weiterer Faktor ist, dass bedingt durch die vergleichsweise geringe Elektronegativitätsdifferenz von Iod (2.5) und Bismut (1.9)^[75] die Bismut-Iod-Bindungen einen relativ hohen kovalenten Bindungscharakter aufweisen. Es gilt: Substituenten mit geringerer Elektronegativität neigen dazu größere Winkel an den Zentralatomen zu bilden als solche mit größerer Elektronegativität (Bent'sche-Regel).^[76,77] Der Grund hierfür liegt in einem gesteigerten p-Orbitalcharakter in Bindungen zu elektronegativeren Elementen, die daraus folgend einen Winkel von 90° anstreben.

Dementsprechend ist auch zu erwarten, dass die Winkel der Iodverbindung **12** am Bismutatome größer sind als die der Chlorverbindung **7**.

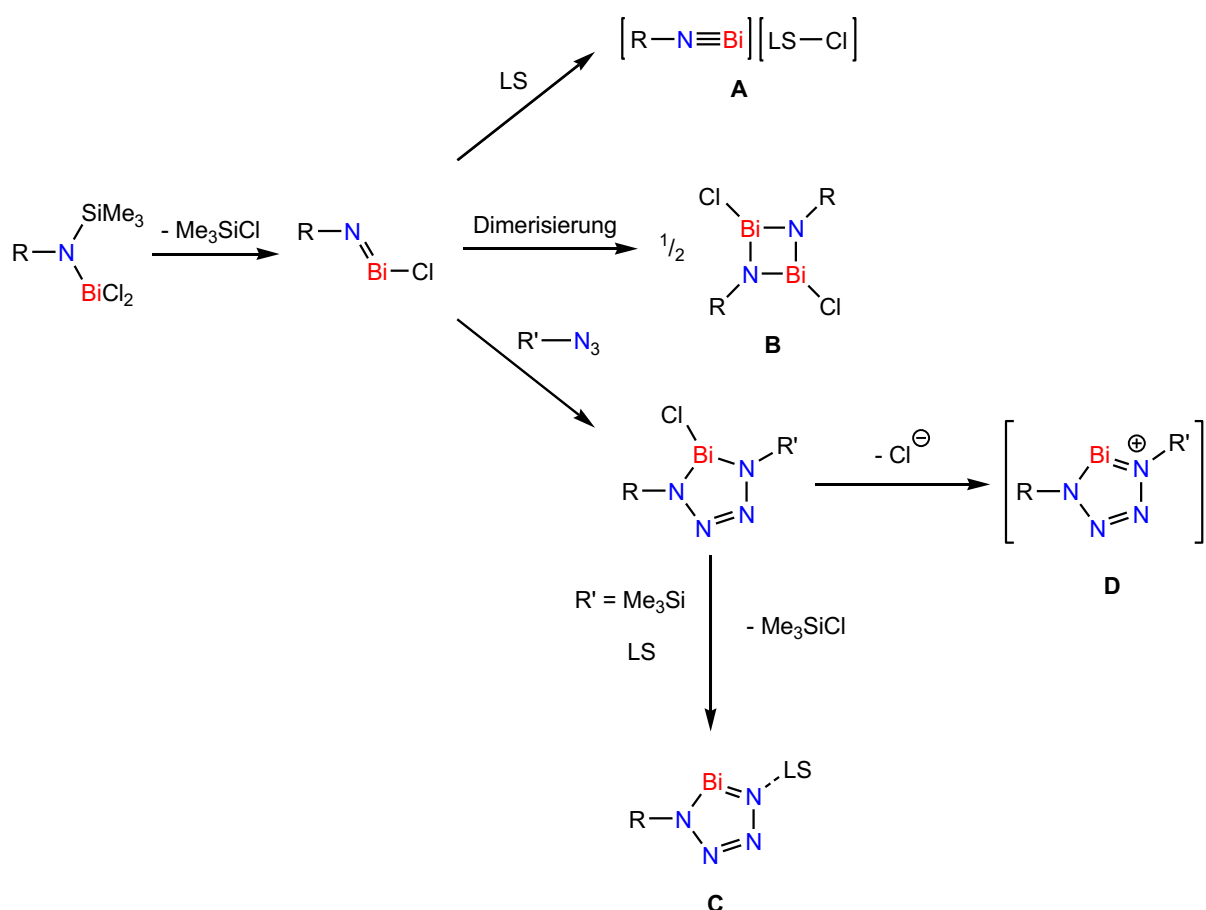
Aufgrund der geringen Stabilität in Lösung war das synthetische Potential von **12** begrenzt. Als Feststoff war **12** über mehrere Tage bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluss stabil.

Mit der Terphenyl-Gruppe ließ sich zumindest eine niedervalente Bismut-Stickstoff-Verbindungen (**9**) isolieren. Generell ist der Ter-Rest besser geeignet, um Aminobismutane zu stabilisieren als der Mes*-Rest, da hier nicht der zentrale Phenylring am π -Aren-Komplex mit dem Lewis-sauren Bismutatom beteiligt ist. Die Trimethylsilyl-Gruppe ließ sich auch bei den Ter-Systemen nicht eliminieren.

3.3 Stannylierte Aniline als Alternative zu Silylierten Anilinen

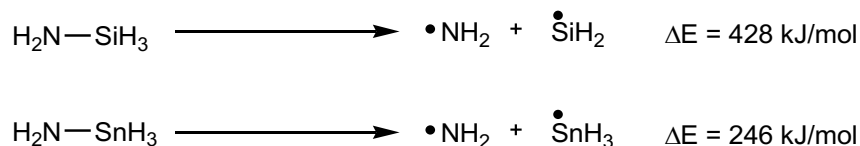
Die Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden bereits publiziert.^[78] In den bisher beschriebenen Experimenten wurde von sterisch-anspruchsvollen, silylierten Anilinen ausgegangen, die in Aminobismutane überführt wurden. Anschließend sollte dann die Trimethylsilyl-Gruppe eliminiert werden, um entweder ein Bismadiazonium-Kation (**A**), ein Iminochlorobismutan bzw. dessen Dimer (Dibismadiazan, **B**) oder in Anwesenheit eines Azids ein Tetrazabismutol (**C**) oder Tetrazabismutolium-Kation (**D**) zu erhalten (Schema 46).

Diese Route hat aber bisher nicht zu den gewünschten Ergebnissen geführt. Je nachdem, welche Gruppe R verwendet wurde, wurden ganz unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet (s. vorhergehende Kapitel). Aber in keinem Fall konnte eine kontrollierte Me_3SiCl -Eliminierung erreicht werden. Stattdessen war die TMS-Gruppe in den Ar^* -^[18] und Mes*-Spezies so stark gebunden, dass mit Lewis-Säuren wie GaCl_3 Kationen erhalten wurden, in denen immer noch eine Me_3Si -Gruppe enthalten war. Und im Falle der Reaktionen der Ter-Verbindungen mit AgOTf bevorzugten die Systeme einen Methyl/Triflat-Austausch anstelle einer Me_3SiOTf -Eliminierung.



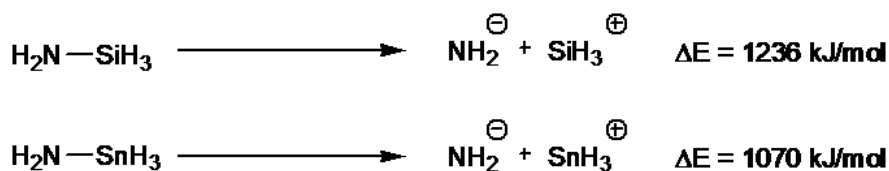
Schema 46: Mögliche Produkte einer Me_3SiCl -Eliminierung ausgehend von $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (LS = Lewis-Säure).

Da die Me_3Si -Gruppe nicht kontrolliert zu entfernen war, wurde nach einem leichter zu eliminierenden aber der Me_3Si -Gruppe ähnlichem Substituenten gesucht. Die Trimethylstannyl-Gruppe (Me_3Sn) sollte zur Substitution der TMS-Gruppe geeignet sein. Zum einen ist der sterische Anspruch vergleichbar bzw. sogar etwas größer als bei einer TMS-Gruppe aufgrund der größeren Sn-C-Abstände im Vergleich zu Si-C-Abständen ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Si}-\text{C}) = 1.91 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Sn}-\text{C}) = 2.15 \text{ \AA}$).^[59] Zum anderen ist die Zinn-Stickstoff-Bindung schwächer als die Silizium-Stickstoff-Bindung (Schema 47).



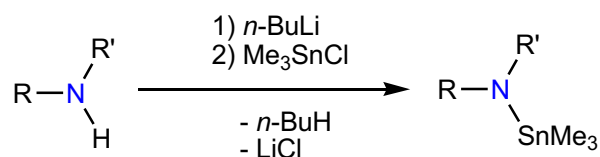
Schema 47: Homolytischer Bindungsbruch für eine Si-N- und eine Sn-N-Bindung und daraus abgeleitete Dissoziationsenergie.

Das gibt aber in erster Instanz nur einen Hinweis für Radikalreaktionen. Für die zu erwartende Reaktivität der stannylierten Aniline ist aber die heterolytische Spaltung in ein Amid-Anion und ein SnMe_3 -Kation entscheidend. Aber auch bei der heterolytischen Spaltung wird die N-Sn-Bindung leichter gebrochen als die N-Si-Bindung (Schema 48).



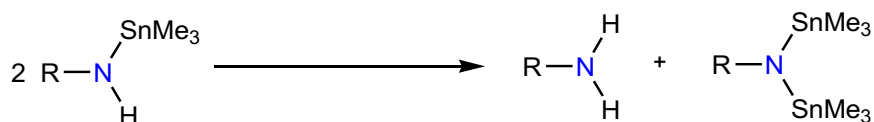
Schema 48: Heterolytischer Bindungsbruch für eine Si-N- und eine Sn-N-Bindung.

Die Synthese und potentielle Anwendung von stannylierten Aminen ist seit 1965 von *Lappert* und Mitarbeitern untersucht worden.^[79–82] Prinzipiell ist die Synthese dieser Verbindungen in analoger Weise zu den silylierten Aminen möglich, also eine Reaktion von einem primären oder sekundären Amin mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung mit Me_3SnCl (Schema 49).^[79,82,83]



Schema 49: Allgemeine Synthese von stannylierten Aminen mit *n*-BuLi und Me_3SnCl (R = Aryl, Alkyl; R' = Alkyl, H).

Diese Reaktion hat allerdings den Nachteil, dass sich unter den Reaktionsbedingungen in einer Austauschreaktion neben den freien Aminen die distannylierten Verbindungen bilden können (Schema 50).^[79,83]



Schema 50: Austauschreaktion von stannyliertem Amin zu freiem Amin und der distannylierten Verbindung.

Zu diesen Austauschreaktionen wurden von *Lappert et al.*^[79] und von *Nöth* und Mitarbeitern Untersuchungen durchgeführt.^[83] Es gelang, durch die Verwendung von *tert*-Butyl als sterisch anspruchsvoller Gruppe an einem primären Amin, die Bildung der distannylierten Verbindung zu unterbinden. Insofern sollte mit hinreichend sterisch anspruchsvollen Anilinen die Synthese von Verbindungen des Typs $\text{RN}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ gelingen. Die Synthese von

Mes*N(SnMe₃)H (**13**) wurde auch bereits von *Lappert et al.* durchgeführt^[82] und 2015 in einer modifizierten Variante von *Nelson und Kiplinger* genutzt.^[84] Während *Lappert et al.* unter erheblichen Verlusten ein durch Sublimation reines Produkt erhielten, beobachteten *Nelson und Kiplinger* die Bildung der distannylierten Verbindung Mes*N(SnMe₃)₂. Die Gruppe konnte aber zeigen, dass unter Verwendung von Kalium-Amiden anstelle von Lithium-Amiden bei der Umsetzung mit Me₃SnCl in einer sauberen Reaktion **13** in guten Ausbeuten entsteht.

Als die praktischen Arbeiten zu den stannylierten Anilinen durchgeführt wurden, waren die Ergebnisse von *Nelson und Kiplinger* noch nicht publiziert. Daher wurde die Synthese mit Li-Amiden durchgeführt. Aber im Gegensatz zu *Lapperts* Vorschrift für **13** wurden die reinen Verbindungen Mes*N(SnMe₃)H (**13**), TerN(SnMe₃)H (**14**) und Ar*N(SnMe₃)H (**15**) durch fraktionierte Kristallisation erhalten und nicht durch Sublimation.

Die Reaktion der freien Amine (Mes*NH₂, TerNH₂ und Ar*NH₂) mit *n*-BuLi erfolgte in THF bzw. für TerNH₂ in Diethylether bei Raumtemperatur. Zu den Reaktionslösungen wurden Lösungen von Me₃SnCl in THF bzw. Et₂O ebenfalls bei Raumtemperatur zugetropft. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde der Rückstand im Falle von **13** und **14** mit *n*-Hexan extrahiert und im Fall von **15** mit Toluol. Die anschließende Filtration stellte sich als kritischer Schritt heraus. Es war notwendig, die Filtration über Kieselgur durchzuführen, da ansonsten durch fein verteiltes LiCl immer nur trübe Filtrate erhalten wurden. (Das Gleiche gilt für die Filtration nach einer Silylierung.) Im Rohprodukt konnten nach Entfernung des Lösungsmittels neben den Verbindungen **13**, **14** und **15** (ca. 80%) auch das freie Amin und die distannylierten Verbindungen nachgewiesen werden. Analytisch reine Proben von **13**, **14** und **15** wurden durch mehrfache Umkristallisation erhalten.

Die chemischen Verschiebungen der Me₃Sn-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen **13**, **14** und **15** liegen zwischen -0.28 und 0.29 ppm (Tabelle 4). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen im typischen Bereich für stannylierte Aniline^[83–86] und sind vergleichbar mit denen von an Amino-Stickstoffatome gebundenen Me₃Si-Gruppen.^[14,17,18]

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (J) der SnMe_3 -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum von **13**, **14** und **15**.

Verbindung	Lösungsmittel	δ	$^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ [Hz]	$^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ [Hz]
13	CD_2Cl_2	0.29 (0.29) ^[a]	55.1 (51.7) ^[a]	52.7
	Benzol- d_6	0.17 (0.17) ^[a]	54.2 (51.7) ^[a]	52.5
	THF- d_8	0.24 (0.24) ^[a]	55.7 (51.7) ^[a]	53.3
14	CD_2Cl_2	-0.28	57.8	55.3
	Benzol- d_6	-0.25	57.2	55.0
	THF- d_8	-0.28	58.4	55.7
15	CD_2Cl_2	-0.19	56.5	53.8
	Benzol- d_6	0.03	55.9	53.6
	THF- d_8	0.11	57.4	54.8

^[a] Literaturdaten von *Nelson* und *Kiplinger* et al.

Analog zu den Daten aus den ^1H -NMR-Spektren sind auch die Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren im erwarteten Bereich (Tabelle 5).^[83–86] Das Gleiche gilt auch für die chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Tabelle 6).^[83,84,86]

Tabelle 5: Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (J) der SnMe_3 -Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum von **13**, **14** und **15**.

Verbindung	Lösungsmittel	δ	$^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ [Hz]	$^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ [Hz]
13	CD_2Cl_2	-2.7 (-2.9) ^[a]	386 (376) ^[a]	369
	Benzol- d_6	-2.9 (-3.2) ^[a]	384 (376) ^[a]	367
14	CD_2Cl_2	-4.9	386	369
	Benzol- d_6	-4.9	385	367
15	CD_2Cl_2	-4.7	386	371
	Benzol- d_6	-4.9	378	361

^[a] Literaturdaten von *Nelson* und *Kiplinger* et al.

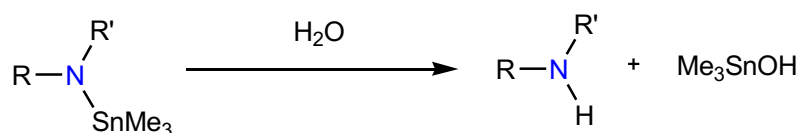
Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind die Resonanzen der Me_3Sn -Gruppe in **14** (Terphenyl-Derivat) deutlich weiter Hochfeld-verschoben als in **13** und **15**.

Tabelle 6: Chemische Verschiebungen (δ , C_6D_6) der SnMe_3 -Gruppe im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **13**, **14** und **15**.

Verbindung	δ
13	63.7 (63.3) ^[a]
14	55.0
15	65.1

^[a] Literaturdaten von Nelson und Kiplinger et al.

Für die Messungen der IR-Spektren stand nur ein ATR-IR-Spektrometer zur Verfügung, an dem nicht unter Schutzgas gemessen werden konnte. Daher wurde zum Teil Hydrolyse der Verbindungen beobachtet (Schema 51).



Schema 51: Hydrolyse von stannylierten Aminen ($\text{R} = \text{Aryl, Alkyl, Me}_3\text{Si, H}$; $\text{R}' = \text{Aryl, Alkyl, Me}_3\text{Si, H}$).

Raman-Spektren wurden von unter Schutzgas in Kapillaren eingeschmolzenen Proben gemessen, daher konnte eine Hydrolyse ausgeschlossen werden und es wurden Spektren der reinen Substanzen erhalten.

Bei den Verbindung **13** (s. Abb. 22) und **14** konnten auch bei sofortiger Messung Banden der NH-Protonen der freien Amine sowie eine scharfe Bande bei etwa 3600 cm^{-1} beobachtet werden. Letztere stimmt mit den Literaturangaben für die O-H-Streckschwingung in Me_3SnOH überein.^[87] Das Ar^* -Derivat **15** war relativ stabil an Luft und auch eine Wiederholung der Messung, der sich bereits für etwa 5 min an Luft befindlichen Probe, zeigte weder Ar^*NH_2 noch Me_3SnOH Schwingungsbanden (Abb. 23).

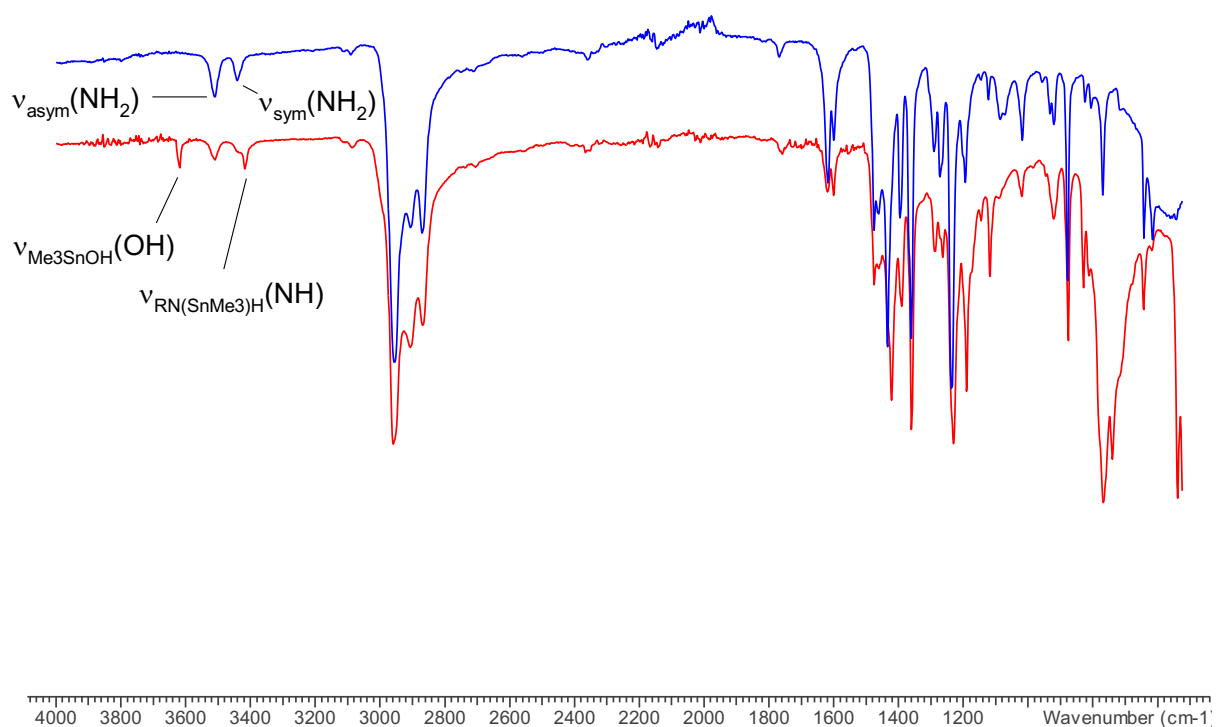


Abbildung 22: IR-Spektrum von Mes*NH₂ (blau) und von **13** mit teilweiser Hydrolyse zu Mes*NH₂ und Me₃SnOH (rot).

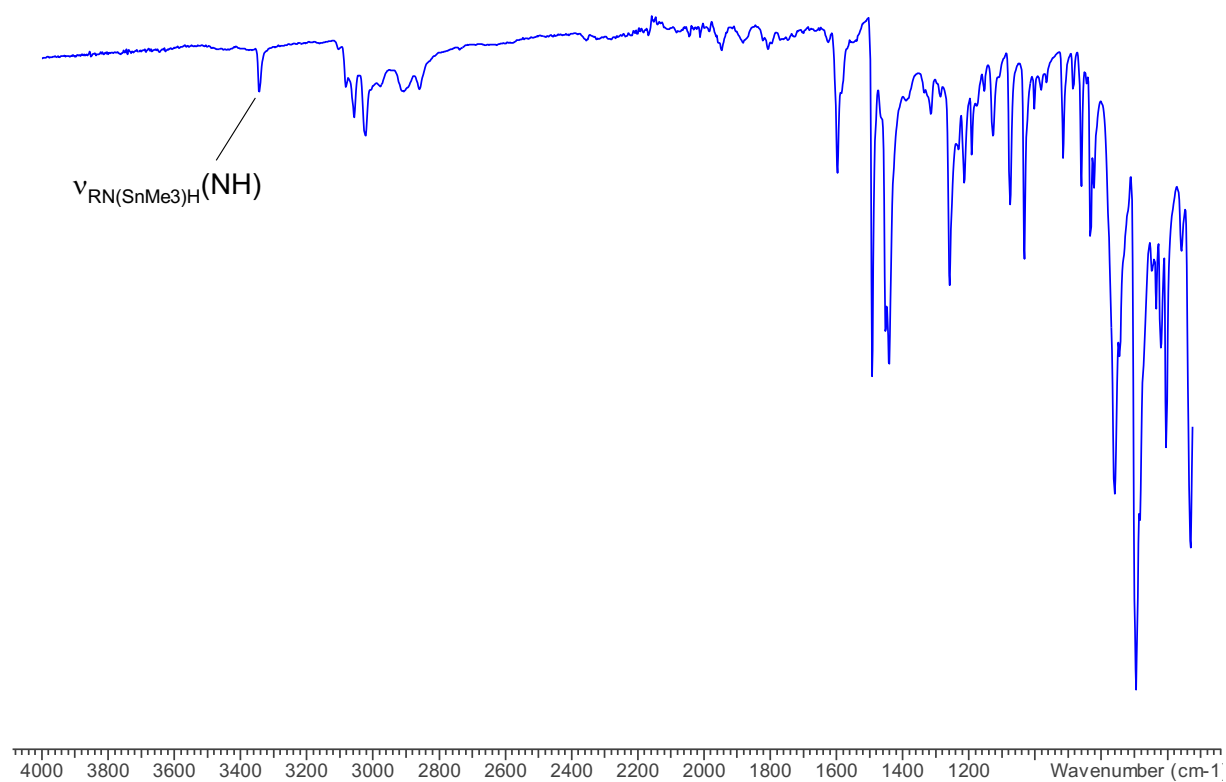


Abbildung 23: IR-Spektrum von **15**.

Die für **13**, **14** und **15** sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum charakteristische NH-Streckschwingung wurden zwischen 3320 und 3420 cm⁻¹ (Tabelle 7) und damit erwarteten

Bereich beobachtet.^[14,17,18,88] Die NH-Banden der stannylierten Amine sind geringfügig weiter zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben als die NH-Banden der korrespondierenden freien Amine.

Tabelle 7: $\nu(\text{NH})$ im IR- und Raman-Spektrum sowie für die berechneten isolierten Moleküle in der Gasphase von **13**, **14** und **15** in cm^{-1} .

Verbindung	IR	Raman	ber. ^[a]
13	3417	3420	3391
14	3321	3314	3331
15	3342	3345	3359

^[a] pbe0; 6-31G(d,p); Skalierungsfaktor: 0.9364 (s. Seite 137)

Während sich **14** und **15** problemlos aus *n*-Hexan bzw. Toluol kristallisieren ließen, war es deutlich aufwendiger, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** zu züchten. Zwar konnten auch aus *n*-Hexan Kristalle erhalten werden, aber diese waren in jedem Fall stark verwachsen. Es gelang nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung,^[89] aus Benzol bei 35 bis 40 °C für die Strukturaufklärung geeignete Einkristalle zu züchten.

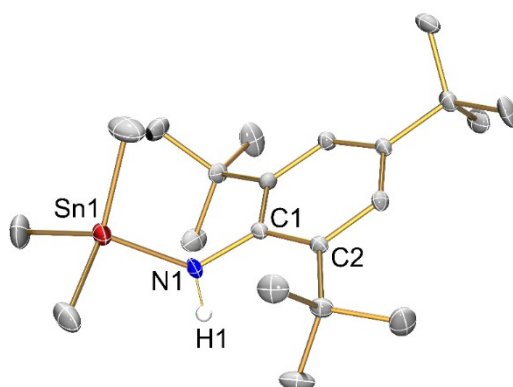


Abbildung 24: Molekülstruktur von **13**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome außer H1 nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-Sn1 2.053(2), N1-C1 1.425(3), C1-N1-Sn1 126.1(2), Sn1-N1-C1-C2 96.4(2).

13 kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Abb. 24). Die Struktur wurde bereits von der Gruppe um *Nelson* und *Kipplinger* publiziert.^[84] Sie erhielten Kristalle der

Verbindung aus Acetonitril bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trotz der verschiedenen Bedingungen wurde die gleiche Modifikation erhalten und der hier präsentierte Datensatz ist in guter Übereinstimmung mit dem bereits publizierten.

Verbindung **14** konnte in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten werden (Abb. 25), je nachdem ob die Kristallisation aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur (β -Phase) oder bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (α -Phase) stattfand. Beide Modifikationen kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und die Elementarzellen unterscheiden sich hauptsächlich im β -Winkel (α -Phase: $90.339(2)^{\circ}$; β -Phase: $104.813(2)^{\circ}$).

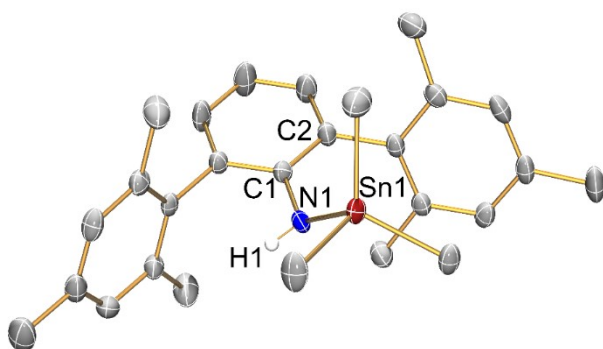


Abbildung 25: Molekülstruktur von **14**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome außer H1 nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^{\circ}$): α) N1-Sn1 2.068(2), N1-C1 1.396(2), C1-N1-Sn1 125.9(1), Sn1-N1-C1-C2 61.3(2); β) N1-Sn1 2.067(2), N1-C1 1.399(2), C1-N1-Sn1 127.8(2), 60.6(3).

Verbindung **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 26). Die Atome C1, N1, Sn1, C4, C18 und C19 liegen auf speziellen Atomlagen (kristallographische Spiegelebene).

In Tabelle 8 sind ausgesuchte Bindungslängen und Winkel von **13**, **14** und **15** gegenübergestellt. Im Vergleich der strukturellen Parameter fällt auf, dass der größte Stickstoff-Zinn-Abstand (**14**, N1-Sn1 = 2.068(2) Å) mit dem kleinsten Stickstoff-Kohlenstoff-Abstand (1.396(2) Å) und dem kleinsten Diederwinkel Sn1-N1-C1-C2 ($61.3(2)^{\circ}$) einhergeht.

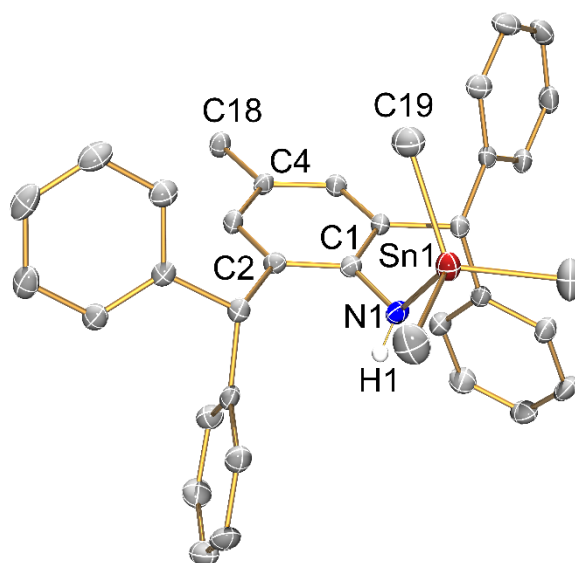


Abbildung 26: Molekülstruktur von **15**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome außer H1 nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-Sn1 2.051(4), N1-C1 1.425(5), C1-N1-Sn1 121.6(2), Sn1-N1-C1-C2 89.4(3).

Tabelle 8: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **13**, **14** und **15**.

Verbindung	N1-Sn1	N1-C1	C1-N1-Sn1	Sn1-N1-C1-C2
13	2.053(2)	1.425(3)	126.1(2)	96.4(2)
	(2.050(2)) ^[a]	(1.424(2)) ^[a]	(126.5(2)) ^[a]	(96.6) ^[a]
14 (α -Phase)	2.068(2)	1.396(2)	125.9(1)	61.3(2)
14 (β -Phase)	2.067(2)	1.399(2)	127.8(2)	60.6(3)
15	2.051(4)	1.425(3)	121.6(2)	89.4(3)

^[a] Literaturdaten von Nelson und Kiplinger et al.^[84]

Um die Unterschiede in den Strukturparametern zwischen **13** bzw. **15** und **14** zu erklären, wurden die Moleküle in der Gasphase berechnet. Die optimierten Strukturen von **13**, **14** und **15** stimmen gut mit den Einkristallstrukturen überein (Tabelle 9).

Tabelle 9: Berechnete^[a] Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **13**, **14**, **15** und PhN(SnMe₃)H.

Verbindung	N1-Sn1	N1-C1	C1-N1-Sn1	Sn1-N1-C1-C2
13	2.120	1.416	118.2	99.2
14	2.094	1.388	131.1	53.3
15	2.091	1.403	121.9	102.2
PhN(SnMe₃)H				
a)	2.074	1.381	127.1	20.9
b)	2.100	1.412	115.2	90.0

^[a] pbe0/6-31G(d,p)

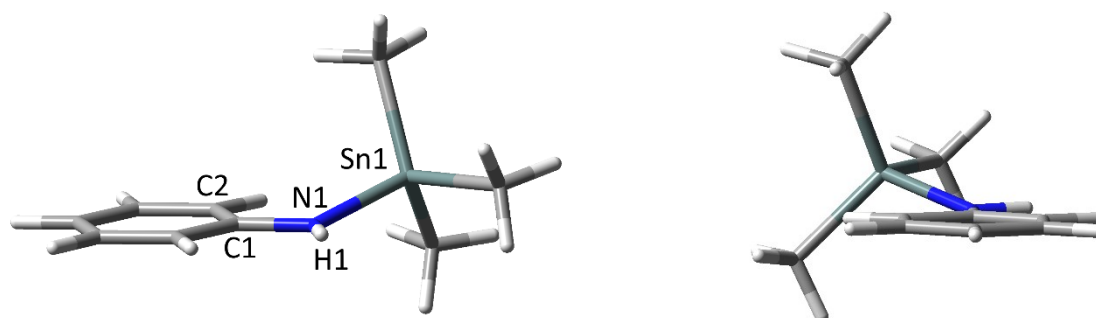


Abbildung 27: Optimierte Gasphasenstruktur von PhN(SnMe₃)H. Links: Blickrichtung senkrecht zu C1-N1; rechts: Blickrichtung entlang N1-C1. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-Sn1 2.074, N1-C1 1.381, C1-N1-Sn1 127.1, Sn1-N1-C1-C2 20.9.

Zum Vergleich wurde die Stammverbindung PhN(SnMe₃)H berechnet (Abb. 27). Je nach sterischem Anspruch ändert sich der Diederwinkel Sn1-N1-C1-C2. Ohne Gruppen in *ortho*-Position zur Amino-Funktionalität nähert sich der Diederwinkel 0° an, in **14** (TerN(SnMe₃)H) beträgt der Winkel etwa 60° und in den Verbindungen **13** (Mes*N(SnMe₃)H) und **15** (Ar*N(SnMe₃)H) ungefähr 90°.

Parallel dazu lässt sich ein Trend in den Atomabständen beobachten: je kleiner der Winkel Sn1-N1-C1-C2 desto kleiner der Abstand C1-N1. Für die Bindung C1-N1 kann ein partieller Doppelbindungscharakter diskutiert werden (Abb. 28).

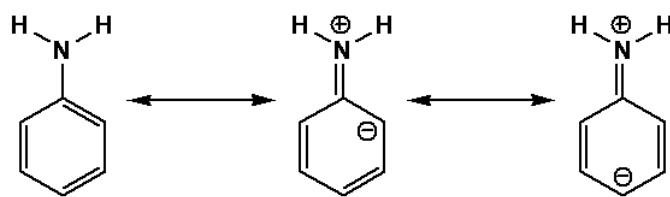


Abbildung 28: Drei mögliche mesomere Grenzstrukturen von Anilin.

Im Falle einer idealisierten Doppelbindung muss das gesamte System planar sein (ausschließlich der Methyl-Gruppen der Stannyl-Gruppe). Wird ein Proton durch die Me_3Sn -Gruppe substituiert, weicht das System aufgrund des sterischen Anspruchs der Stannylgruppe der Planarität aus. In der planaren Ausrichtung kann das Stickstoffatom als sp^2 -hybridisiert (trigonal-planar; Abb. 29, links) aufgefasst werden. Weicht das System der Planarität aus, ist das Stickstoffatom sp^3 -hybridisiert (trigonal-pyramidal; Abb. 27, rechts) und besitzt ein freies Elektronenpaar.

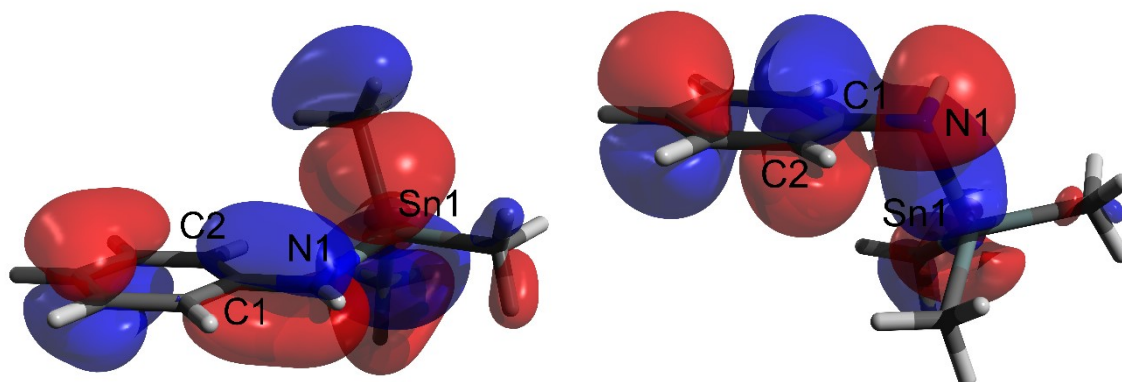


Abbildung 29: MO (HOMO-2) von $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ für die Situation $\text{Sn1-N1-C1-C2} = 20.9^\circ$ (links, optimierte Struktur) und MO (HOMO) für die Situation $\text{Sn1-N1-C1-C2} = 90.0^\circ$ (rechts, *single-point*-Rechnung).

Die Synthese von **13**, **14** und **15** war auf Grund von Disproportionierung der einfach stannylierten Amine in freies Amin und distannylierte Verbindungen des Typs $\text{RN}(\text{SnMe}_3)_2$ nicht unproblematisch. Für die Synthese von **13** wurde zudem noch der Einfluss der Filtration auf die Produktzusammensetzung untersucht (Abb. 30).

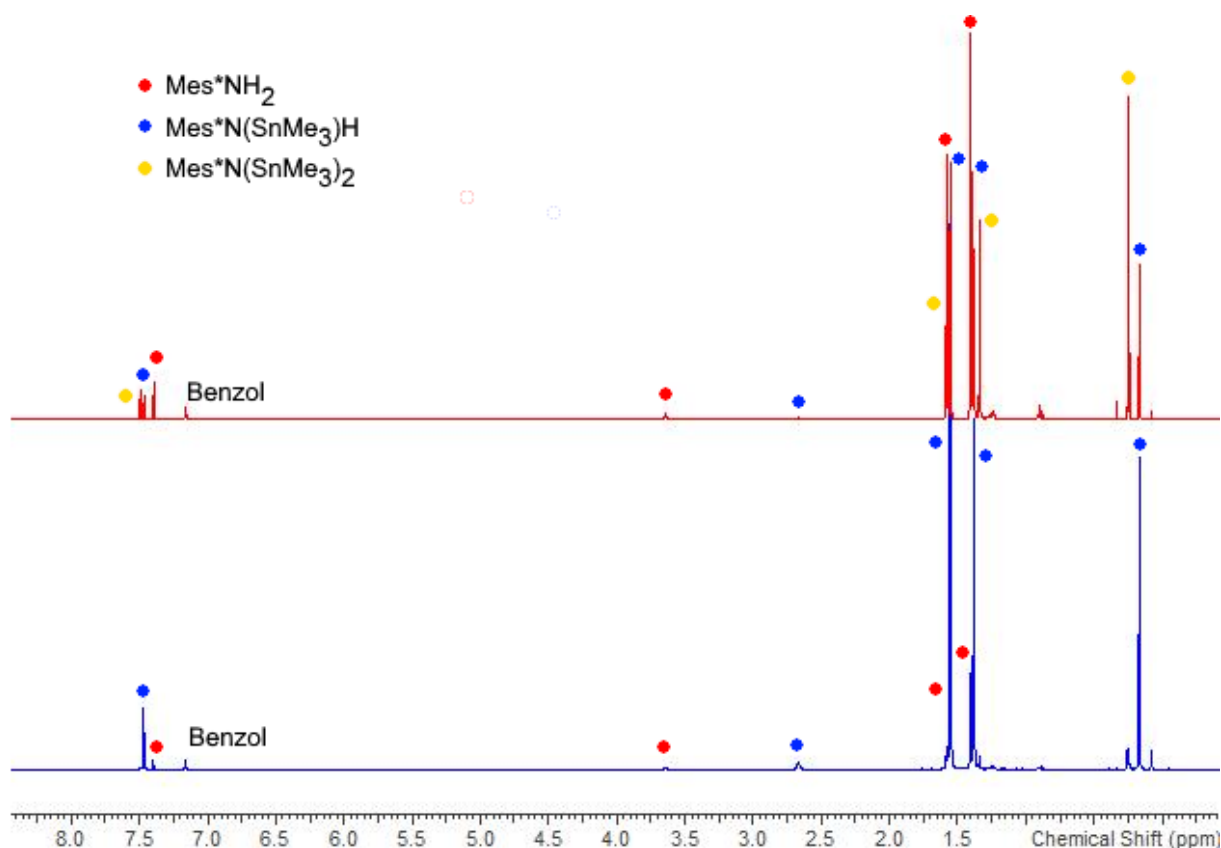


Abbildung 30: Synthese von **13** mit Filtration über eine basische Fritte (rot) und mit Filtration über eine neutralisierte Fritte (blau).

Wurde eine nach der Standardmethode (Spülen mit verd. HCl, dest. H₂O, Aceton und anschließendes Trocknen über 12 h bei 120 °C) gereinigte Fritte verwendet, so wurden die bereits beschriebenen 80% von **13** im Rohprodukt erhalten. Wurde stattdessen die Fritte vor dem Trocknen zusätzlich mit konz. Ammoniak gespült, änderte sich die Produktzusammensetzung: **13** : Mes*NH₂ : Mes*N(SnMe₃)₂ (**16**) = 1 : 1 : 1.

Dass es sich bei der neuen Spezies, die bei der Synthese von **13** beobachtet wurde, um die distannylierte Verbindung Mes*N(SnMe₃)₂ (**16**) handelte, wurde über die Integrale im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen. Außerdem gelang es durch fraktionierte Kristallisation einen für die Röntgenkristallstrukturanalytik geeigneten Einkristall zu erhalten (Abb. 31).

Durch mehrfache Umkristallisation konnten auch die freien Amine unter erheblichen Verlusten entfernt und analytisch reine Proben erhalten werden. Für die Folgechemie wurden daher mit geringen Mengen Amin verunreinigte Produkte verwendet. Es konnten nun Versuche mit Schwerpunkt auf Stickstoff-Bismut-Chemie, durchgeführt werden.

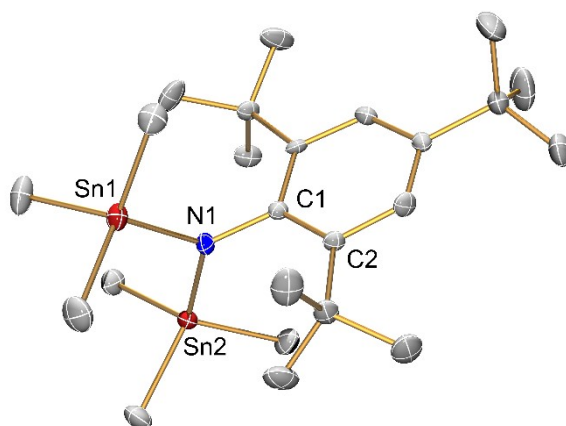
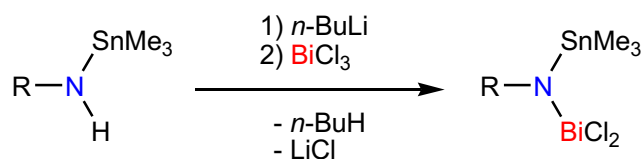


Abbildung 31: Molekülstruktur von **16**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-Sn1 2.060(2), N1-Sn2 2.069(2), N1-C1 1.449(4), C1-N1-Sn1 120.8(2), C1-N1-Sn2 120.7(2), Sn1-N1-Sn2 118.4(1), Sn1-N1-C1-C2 84.7(3).

Mit den isolierten Verbindungen **13** und **15** sollten die zu den silylierten Verbindungen analogen Dichlorbismutane synthetisiert werden (Schema 52).



Schema 52: Reaktion von **13** und **15** zu $\text{RN}(\text{SnMe}_3)\text{BiCl}_2$ ($\text{R} = \text{Mes}^*, \text{Ar}^*$).

Nach der Lithiierung von **13** und **15** bei 0 °C bzw. Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen zu einer Suspension von BiCl_3 in Et_2O oder THF bei –80 °C getropft. Die Filtrate einer Extraktion mit *n*-Hexan bzw. Toluol wurden konzentrier. Es konnten Kristalle für die Einkristallstrukturanalytik erhalten werden. In beiden Fällen konnte eine C-H-Aktivierung der *ortho*-Gruppen beobachtet werden.

Für die Mes^* -Verbindung **13** führte die Reaktion zu Verbindung **17** mit einem an den Phenylring der Mes^* -Gruppe ankondensiertem, sechsgliedrigem Heterocyclus (Abb. 32).

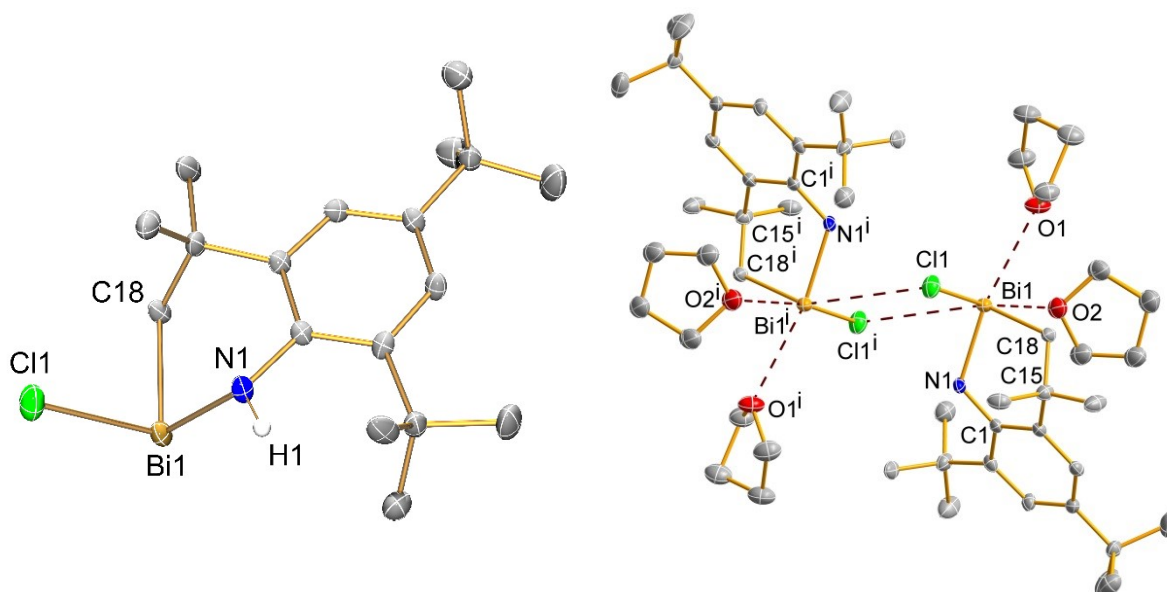


Abbildung 32: Molekülstruktur von **17** (links) und Dimer von **17** • 2 THF im Kristall (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome, außer H1, nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.168(2), Bi1-C18 2.184(2), Bi1-Cl1 2.5940(8), Bi1-Cl1' 3.5161(9), Bi1-O1 2.96(2), Bi1-O2 2.75(2); Cl1-Bi1-Cl1' 81.56(2), Cl1-Bi1-O1 84.8(2), Cl1-Bi1-O2 166.5(3), O1-Bi1-O2 82.6(6), Cl1'-Bi1-O1 127.8(3), Cl1'-Bi1-O2 110.1(3), Cl1'-Bi1-N1 64.4(3), Cl1'-Bi1-C18 148.7(5).

Die Verbindung **17** kristallisierte als doppeltes THF-Solvat in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Der Abstand Bi1-Cl1 (2.5940(8) Å) ist länger als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Cl}-\text{Bi}) = 2.50 \text{ Å}$)^[59] und länger als Bismut-Chlor-Abstände vergleichbarer Verbindungen.^[17,18,90] Betrachtet man die gesamte Struktur, wird das Bismutatatom noch von zwei THF-Molekülen koordiniert (Bi1-O1 = 2.96(2) Å, Bi-O2 = 2.75(2) Å, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{O}-\text{Bi}) = 4.04 \text{ Å}$)^[65] und es bilden sich Dimere (Abb. 30, rechts), sodass jedes Bismutatatom noch zusätzlich von einem Chloratom des gegenüber liegendem Moleküls koordiniert wird (Bi1-Cl1' = 3.5161(9) Å, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Cl}-\text{Bi}) = 4.36 \text{ Å}$).^[65] Durch die THF-Liganden und bisphenoidale Koordination von Cl1 zu Bi1' wird die Bindung Bi1-Cl1 aufgeweitet.

Die gelben Kristalle von **17** • 2 THF zeigten nur eine geringe Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln. **17** ließ sich daher nur schwer extrahieren, was ein Grund für die geringe Ausbeute (6%) war.

Durch Röntgendiffraktometrie an Kristallen aus der Reaktion des Ar*-Derivats **15** nach Schema 52 konnte lediglich die Konnektivität der entstandenen Verbindung festgestellt werden (Abb 33). Im Gegensatz zu **17** bildete sich hier kein sechsgliedriges Ringsystem sondern ein fünfgliedriges (**19**).

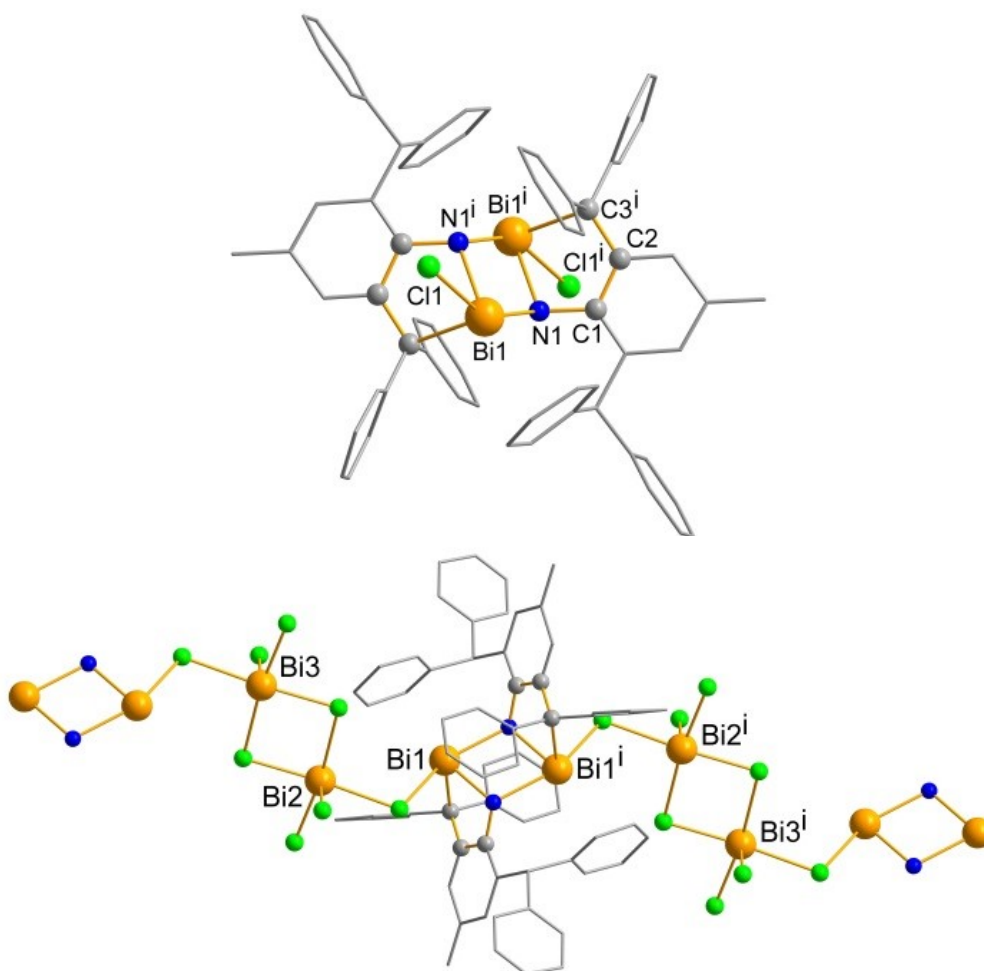


Abbildung 33: Kugel-Stab-Darstellung des Dimers von **19** (oben) und Ketten von **19** im Festkörper überbrückt mit Bi_2Cl_6 -Einheiten zum nächsten Molekül (unten).

Um einen Hinweis für den Bildungsmechanismus von **19** zu bekommen, wurde **15** nur mit $n\text{-BuLi}$ umgesetzt. Aus der roten Reaktionslösung konnten Kristalle gezüchtet werden, die sich während der Probenvorbereitung (auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$) für die Einkristallstrukturanalytik teilweise zersetzten. Die Konnektivität des Dilithium-Salzes (**20**) konnte aber bestimmt werden (Abb. 34).

Das ein Dilithium-Salz erhalten wurde, deutete auf die hohe Labilität der $\text{Me}_3\text{Sn-N}$ -Bindung hin. Die Empfindlichkeit der Kristalle erklärt sich aus dem dianionischen Charakter der Verbindung, die ein Amid-Anion und ein Carbanion in sich vereinigt. Mehrere Versuche einen besseren Datensatz von Verbindung **20** zu erhalten, schlugen fehl.

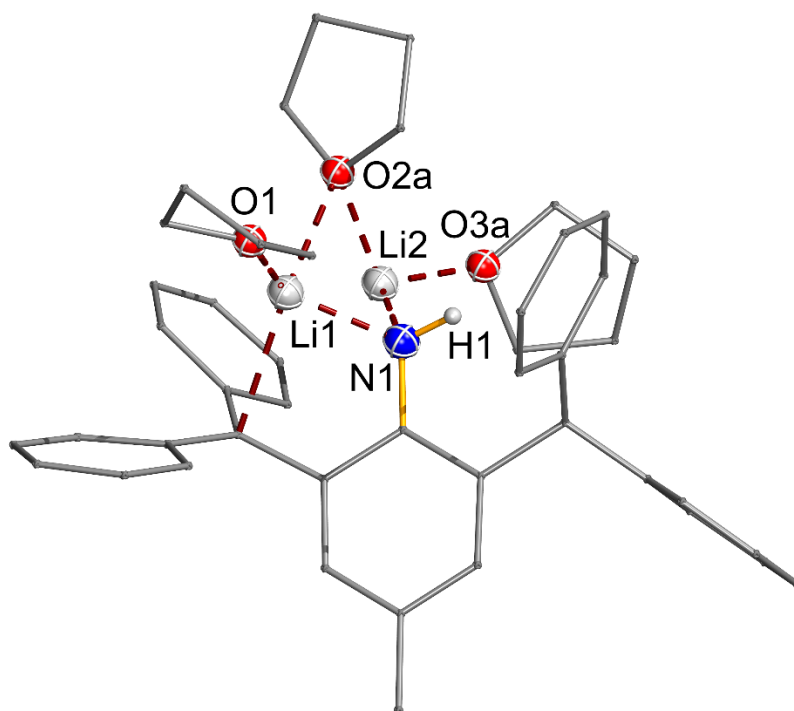
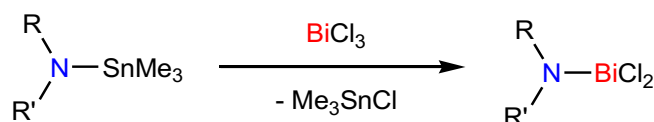


Abbildung 34: Molekülstruktur von **20** • 3 THF. H-Atome (außer H1) nicht dargestellt.

Da gezeigt werden konnte, dass die Me_3Sn -Gruppe sehr leicht eliminiert wurde, stellte sich die Frage, ob die Eliminierung von Me_3SnCl genutzt werden kann, um mit **13**, **14** und **15** Stickstoff-Bismut-Verbindungen aufzubauen (Schema 53).



Schema 53: Geplante Reaktion von stannylierten Aminen mit BiCl_3 ($\text{R} = \text{Mes}^*$, Ter , Ar^* ; $\text{R}' = \text{H}$, SiMe_3).

Die Reaktion von **13** mit BiCl_3 führte zum bereits bekannten $(\text{Mes}^*\text{NH})_3\text{Bi}$, dass erstmals von *Burford* und Mitarbeitern synthetisiert wurde.^[4] Wurde **14** als Ausgangsstoff für die Reaktion mit BiCl_3 eingesetzt, erhielt man das nach Schema 53 erwartete Produkt. Die Reaktion von **15** mit BiCl_3 führte zur Bildung der ebenfalls bekannten Verbindung $\text{Ar}^*\text{N}(\text{BiCl}_2)_2$ (**21**).^[91] Da **21** bisher nicht vollständig charakterisiert werden konnte, wurde die Reaktion im präparativen Maßstab durchgeführt.

Von besonderem Interesse war es, herauszufinden, ob die Verbindung $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$ (**22**) für die Synthese von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) nach Schema 53 verwendet werden kann.

Die Synthese von **22** war ausgehend von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ und Me_3SnCl in nahezu quantitativen Ausbeuten möglich. Zur Röntgenkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle von **22** konnten aus Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden (Abb. 35).

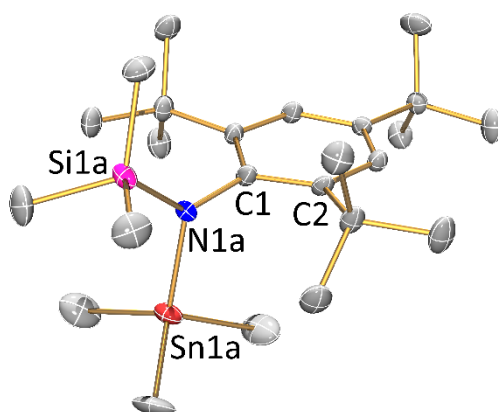


Abbildung 35: Molekülstruktur von **22** (A-Lage). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1a-Sn1a 2.085(5), N1a-Si1a 1.737(7), N1a-C1 1.456(5), C1-N1a-Si1a 131.1(4), C1-N1a-Sn1a 107.3(3), Si1a-N1a-Sn1a 121.3(3), C2-C1-N1a-Sn1a -91.5(3).

Verbindung **22** reagierte auch nach 48 h nicht mit BiCl_3 und im ^1H -NMR-Spektrum konnte lediglich der Ausgangsstoff nachgewiesen werden. Die geringe Reaktivität von **22** lässt sich über die sterische Abschirmung des Amino-Stickstoffs erklären. Damit stand keine alternative Syntheseroute für $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) zur Verfügung.

Insgesamt hat sich das Konzept der Eliminierung von Me_3SiX oder Me_3SnX nicht für die Synthese niedervalenter Bi-N-Verbindungen bewährt. Insbesondere die anvisierte Synthese eines Tetrabismutols scheint auf diesem Weg nicht möglich zu sein. Problematisch ist, dass für den BiN_4 -Ring nach Generierung eines hochreaktiven Moleküls (Bismuthenium- oder Bismadiazonium-Kation) eine [3+2]-Cycloaddition mit einer N_3 -Einheit stattfinden muss. Es wurde sich daher im Folgenden mit Precusoren beschäftigt, die bereits N_4 -Einheiten enthalten.

3.4 Tetrazenide – Precusoren mit N₄-Einheiten

Mit Tetrazeniden sollten fünfgliedrige BiN₄-Ringsysteme über eine [4+1]-Cycloaddition einer N₄-Einheit mit einem Bi₁-Baustein aufgebaut werden. Das hat den Vorteil, dass keine hochreaktiven Bismuthenium-Kationen oder N-Bi-Mehrfachbindungen als Zwischenprodukte im Ringaufbau auftreten.

Der N₄-Ligand kann auf zwei verschiedene Arten betrachtet werden. Zum einen als Tetrazenid-Dianion mit Bindungen (kovalent oder ionisch) (Abb 36; **A** und **B**) oder als neutrales Tetrazabutadien (Abb. 36; **C**) mit einer Dativen oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zum Element E.^[92]

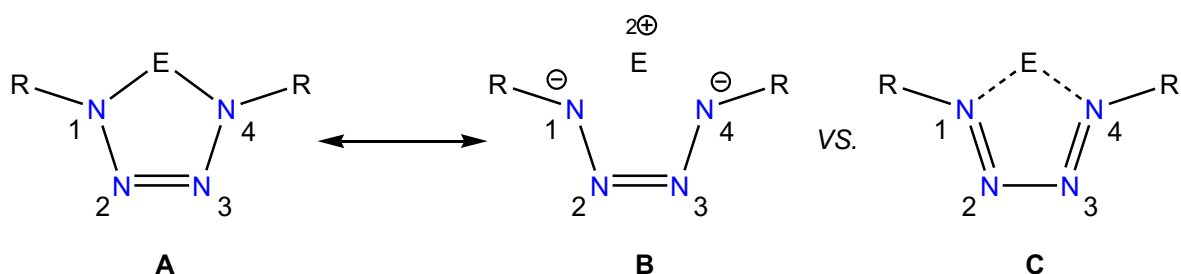
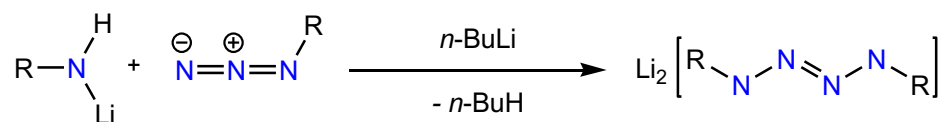


Abbildung 36: Unterscheidung von Tetrazeniden (**A**, **B**) und Tetrazabutadienen (**C**).

Die Situationen unterscheiden sich in der formalen Oxidationsstufe des Elements E und haben direkten Einfluss auf die Strukturparameter.^[92] So befindet sich in **A** zwischen N1 und N2 bzw. N3 und N4 eine formale Einfachbindung und zwischen N2 und N3 eine formale Doppelbindung. In **B** befindet sich zwischen N2 und N3 eine formale Einfachbindung und zwischen N1 und N2 bzw. N3 und N4 eine formale Doppelbindung.

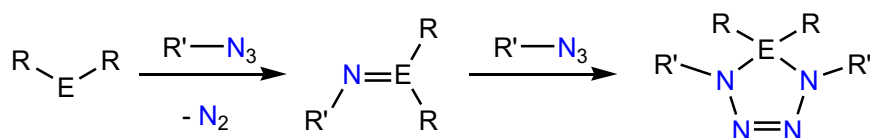
In dieser Arbeit sollten zwei Methoden zur Synthese von Tetrazeniden eingesetzt werden. Zum einen die von *Trogler* und Mitarbeitern vorgestellte Synthese, bei der ein Lithium-Amid mit einem organischen Azid und *n*-BuLi umgesetzt wird (Schema 54).^[93,94] Auf dieser Weise erzeugte Dilithium-Salze lassen sich mit Element-Halogeniden (zumeist Chloride) in einer Metathese-Reaktion umsetzen.^[92–96]



Schema 54: Synthese von Tetrazeniden als Dilithium-Salze nach *Trogler* et al.

Der Vorteil dieser Route ist die einfache Synthese des Dilithium-Salzes und die große Variabilität an Stickstoff-Element-Verbindungen, die hier möglich sind. Im Prinzip kann die N₄-Einheit auf jedes Element übertragen werden, von dem es eine stabile Chlorverbindung gibt. Der Nachteil dieser Syntheseroute ist, dass sie nur für Phenylazide funktioniert, die keine *ortho*-Substituenten tragen.^[97]

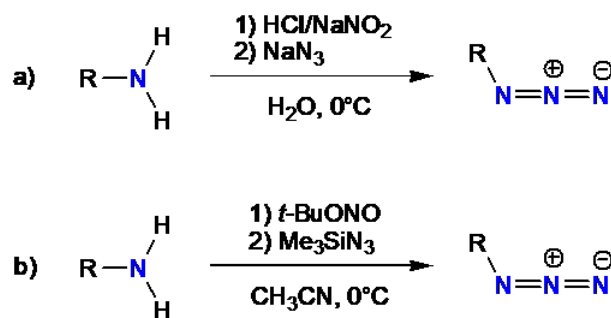
Die zweite Syntheseroute basiert auf der Oxidation von Elementen in einer niedrigen Oxidationsstufe. Die Reaktion läuft dabei formal so ab, dass sich im ersten Schritt eine Imino-Element-Verbindung unter N₂-Eliminierung aus dem Azid bildet, die dann mit einem weiteren Äquivalent Azid in einer [3+2]-Cycloaddition zu einem EN₄-Ring weiterreagiert (Schema 55).



Schema 55: Synthese von Tetrazeniden durch Oxidation an einem Element in formal niedriger Oxidationsstufe (E = z. B. Sn, Zr, Os).

Es gibt Beispiele in der Literatur, in der die Imino-Element-Verbindung isoliert wurde und die formale Stickstoff-Element-Doppelbindung auch im Festkörper nicht dimerisiert.^[98–101] Nachträglich sollte eine Metathesereaktionen mit BiCl₃ zu BiN₄-Ringsystemen führen.

Als erstes wurde sich mit der Synthese von Tetrazenid-Dianionen nach *Trogler* intensiver beschäftigt. Die drei in dieser Arbeit verwendeten Phenylazid-Derivate sind: 1-Azido-4-nitrobenzol (**23**), 4-Dimethylamino-1-azidobenzol (**24**) und 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**). Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte entweder auf der klassischen Route nach *Ugi* et al. (Schema 56a)^[102] oder nach einer Vorschrift von *Moses* und Mitarbeitern (Schema 56b).^[103]



Schema 56: Synthese von Aryl-Aziden nach Ugi et al.(a)^[102] und Moses et al.(b).^[103]

Die Umsetzungen von **23**, **24** und **25** nach der Reaktionsgleichung in Schema 54 (Tetrazenidsynthese nach Trogler et al.) führte nicht zu den Tetrazeniden als Dilithium-Salze. Für **23** und **24** wurde die Bildung eines komplexen Produktgemisches im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. Auch nachdem die Reaktionslösungen mit BiCl₃ oder Me₂SiCl₂ abgequencht wurden, konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Wurde die Reaktion mit **25** durchgeführt und mit BiCl₃ abgequencht, erhielt man in geringen Mengen eine Käfig-Verbindung mit einem Bi₄N₄-Kern (**26**, Abb. 37).

26 kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit fünf Benzolmolekülen. In der asymmetrischen Einheit ist nur der halbe Käfig enthalten und wird erst durch Anwendung der Symmetrieelemente vervollständigt. Es ergibt sich eine verzerrte Heterokuban-Struktur durch die unterschiedlichen Winkel und Atomabstände an den beteiligten Atomen. Eine Literaturrecherche ergab keine Treffer für Bi₄N₄-Heterokubane mit Chlor-Substituenten am Bismutat. Eine Verbindung, die **26** ähnlich ist, ist das von Wright und Mitarbeitern vorgestellte Bi₄N₄-Heterokuban mit Phenoxy-Substituenten.^[26] **26** kann als Dimer von zwei *cyclo*-Dibismadiazanen betrachtet werden, die durch Lewis-Säure-Lewis-Base Wechselwirkungen zwischen den Bismut- und Stickstoffatomen zusammengehalten werden (Abb. 37).

Jedes Bismutatatom verfügt über zwei kürzere und einen längeren Abstand zu den umgebenen Stickstoffatomen. Die kürzeren Bi-N-Abstände ($d_{\text{B}}(\text{N-Bi}) = 2.23 \text{ \AA}$) sind ungefähr gleich der Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2.22 \text{ \AA}$).^[59] Die beiden längeren N-Bi-Abstände ($\text{Bi1-N1} = 2.540(2) \text{ \AA}$; $\text{Bi2-N2}' = 2.534(2) \text{ \AA}$) sind deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien, liegen aber innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N-Bi}) = 3.62 \text{ \AA}$).^[65]

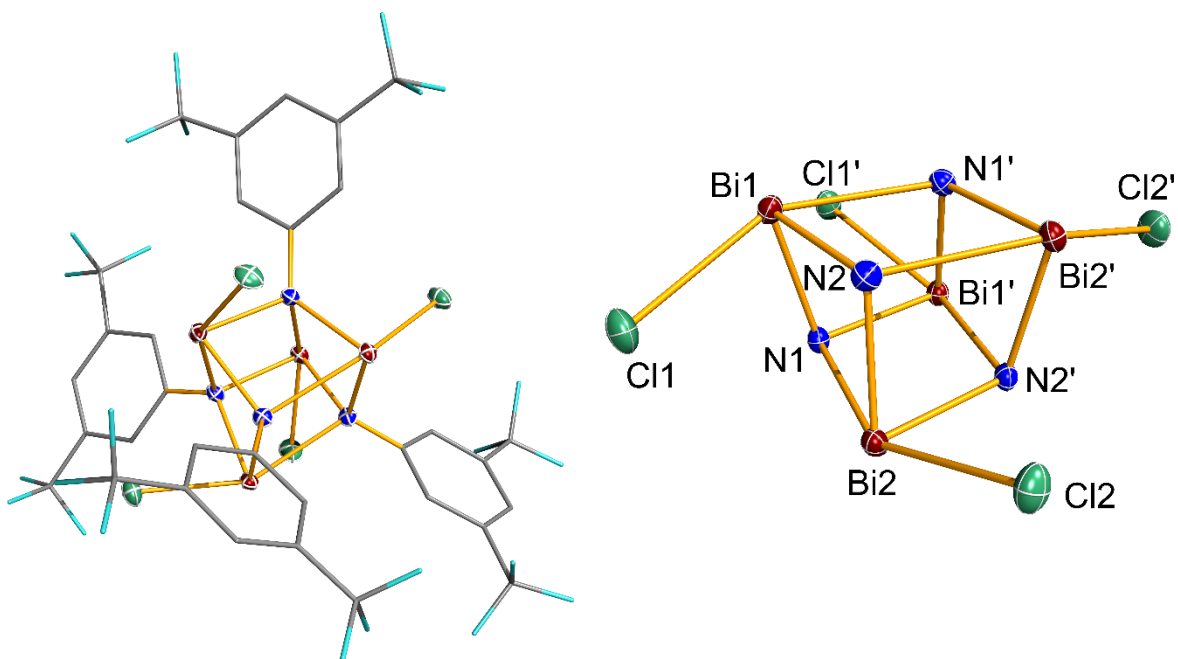


Abbildung 37: Molekülstruktur von **26** (links, A-Lage) und zentrales Strukturelement Bi₄N₄-Käfig (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-N1 2.540(2), Bi1-N2 2.212(2), Bi1-Cl1 2.5940(7), Bi1-N1' 2.243(2), Bi2-N1 2.206(2), Bi2-N2 2.248(2), Bi2-Cl2 2.6020(7), Bi2-N2' 2.534(2), N1-C1 1.419(3), N2-C9 1.418(3), N2-Bi1-N1' 81.88(8), N2-Bi1-N1' 75.33(8), N1'-Bi1-N1 73.48(9), N2-Bi1-Cl1 83.17(6), N1'-Bi1-Cl1 82.10(6), N1-Bi1-Cl1 149.30(5), N1-Bi2-N2 81.77(8), N1-Bi2-N2' 75.69(8), N2-Bi2-N2' 72.68(8), N1-Bi2-Cl2 84.83(6), N2-Bi2-Cl2 81.90(6), N2'-Bi2-Cl2 149.74(5), C1-N1-Bi2 123.2(2), C1-N1-Bi1' 111.5(2), Bi2-N1-Bi1' 102.84(9), C1-N1-Bi1 115.9(2), Bi2-N1-Bi1 94.52(8), Bi1'-N1-Bi1 106.49(9), C9-N2-Bi1 119.2(2), C9-N2-Bi2 111.7(2), Bi1-N2-Bi2 103.11(9), C9-N2-Bi2' 119.2(2), Bi1-N2-Bi2' 94.01(8), Bi2-N2-Bi2' 107.30(8).

Da die elektronische Situation in **26** besonders ist, soll darauf im Folgenden etwas genauer eingegangen werden. Die Verbindung zeichnet sich durch intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aus. Eine mögliche Darstellung für die Bindungssituation ist die Beschreibung mit dativen Bindungen zwischen den Stickstoff- und Bismutatomen, sodass die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome Elektronendichte in das σ^* -Orbital der gegenüberliegenden Bismut-Chlor-bindung donieren (*Sigma-Hole-Bonding*;^[104] $\angle(\text{N1-Bi1-Cl1}) = 149.30(5)^\circ$; $\angle(\text{N2'-Bi2-Cl2}) = 149.74(5)^\circ$; Abb. 38, rechts). Werden diese Interpnictogenwechselwirkungen außer Acht gelassen, kann **26** auch als achtgliedriges Ringsystem aufgefasst werden (Abb. 38, links).

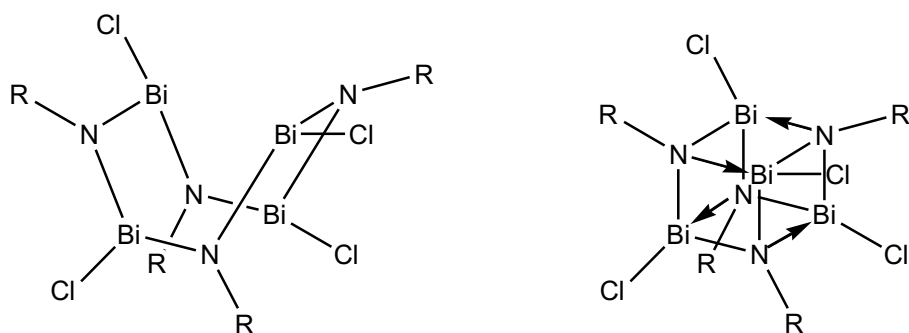


Abbildung 38: Mögliche Darstellung der Bindungssituation in **26** (R = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl) als achtgliedriger Ring (links) und mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (rechts).

Die NBO-Analyse für **26** beschreibt die Bismutatome mit einer freien Valenz und die Chlor-Substituenten als Chlorid-Anionen. Allerdings donieren die formalen Chlorid-Anionen auch wieder Elektronen in die formale *lone-valence* am Bismutatome (ca. 593 kJ/mol). Die bessere Beschreibung für die Bismut-Chlor-Interaktion ist also eine sehr stark polarisierte Einfachbindung. Die etwas längeren Chlor-Bismut-Abstände ($\text{Bi1-Cl1} = 2.5940(7) \text{ \AA}$; $\text{Bi2-Cl2} = 2.6020(7) \text{ \AA}$) im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Cl-Bi}) = 2.50 \text{ \AA}$)^[59] können durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit den σ^* -Orbitalen der Bi-Cl-Bindung bzw. der freien Valenz an den Bismutatomen erklärt werden (224 kJ/mol). Demnach kann das System alternativ auch als achtgliedriges Ringsystem beschrieben werden, dass sich durch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Bismut- und Stickstoffatomen faltet (Abb. 38).

Als Zwischenprodukt der Reaktion wurde das Dilithium-Salz von 3,5-Bis(trifluoromethyl)anilin vermutet. Eine solche dianionische Spezies ist durch die zwei elektronenziehenden CF_3 -Gruppe gut stabilisiert und reagierte nicht mit dem Azid **25**. Damit sind **25** und das korrespondierende Anilin nicht für die Synthese von Tetrazeniden nach Trogler *et al.* geeignet.

Auch wenn in der Literatur beschrieben worden ist, dass die Verwendung von Azidobenzol-Derivaten mit *ortho*-Substituenten problematisch ist,^[97] wurde versucht, 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol (DippN_3) und Lithumanillid (PhN(H)Li) zum asymmetrischen Tetrazenid nach der Route von Trogler *et al.* umzusetzen. Da aus der Reaktion von DippN_3 mit PhN(H)Li und *n*-BuLi keine isolierbaren Produkte erhalten wurden, wurde die Reaktionslösung mit Me_2SiCl_2 umgesetzt. Ein SiN_4 -Ringsystem wurde nicht erhalten, sondern ein *cyclo*-Disiladiazan [DippNSiMe_2]₂ (**27**, Abb. 39).

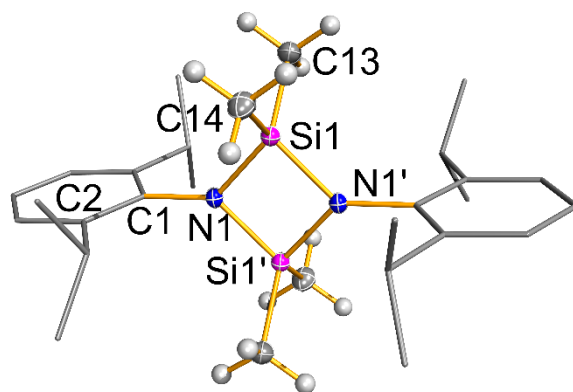
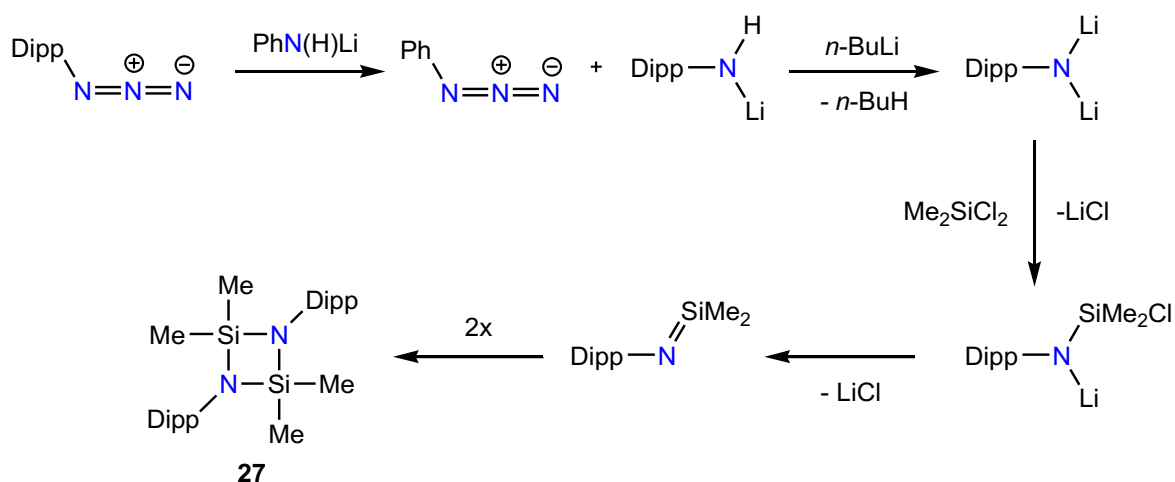


Abbildung 39: Molekülstruktur von **27**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome, außer H-Atome der Me₂Si-Gruppen, nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Si1-N1 1.742(2), Si1-N1' 1.745(1), Si1-C13 1.859(2), Si1-C14 1.858(2), N1-C1 1.430(2); N1-Si1-N1' 86.21(6), Si1-N1-Si1' 93.79(6), C14-Si1-C13 106.51(8); Si1-N1-C1-C2 -91.5(2), C13-Si1-N1-Si1' 116.17(7).

Verbindung **27** ist bereits in der Literatur bekannt und wurde erstmals von *Roesky* und Mitarbeitern beschrieben.^[105] Die Gruppe um *Roesky* führt die Bildung von **27** auf die Reaktion des Dilithium-Salzes DippNLi₂ mit Me₂SiCl₂ zurück.

Damit sich DippNLi₂ bildete, musste, wie von *West* und Mitarbeitern für MesN₃ beschrieben, sich erst das Tetrazenid bilden. Dieses dissoziierte dann unter Protonenshift zu DippN(H)Li und Phenylazid. DippN(H)Li reagierte dann mit *n*-BuLi zu DippNLi₂ (es wurde während der Reaktion keine Gasentwicklung beobachtet; Schema 57).^[97]



Schema 57: Vermutete Reaktion zu **27** ausgehend von DippN₃ und PhN(H)Li.

Die alternative Route über die formale Oxidation eines Elements in einer niedrigen Oxidationsstufe (Schema 55) kann leider nicht direkt von einer Bismut-Verbindung durchgeführt werden, da es keine geeigneten Precusoren gibt. Allerdings ist bekannt, dass sich an Stickstoff gebundenes Zinn relativ einfach gegen Bismut austauschen lässt.^[22,24] Außerdem stehen stabile Zinn(II)-Verbindungen zur Verfügung, die leicht mit Aziden zu formalen Zinn(IV)-Verbindungen oxidiert werden können. Dementsprechend sollten Tetrazastannole (SnN₄-Fünfringe) geeignete und gut zugängliche Ausgangsstoffe für die Synthese von BiN₄-Fünfringen sein.

Einer der einfachsten und leicht zugänglichen, elektronenreichen Sn(II)-Verbindungen ist Sn[N(SiMe₃)₂]₂. *Meller* und Mitarbeiter setzten diese Verbindung mit DippN₃ um und erhielten ein Stannaimin; das erste Molekül mit einer auch im Festkörper nicht dimerisierenden Zinn-Stickstoff-Doppelbindung.^[101] Allerdings ist die Verbindung nur bis ca. –30 °C stabil und greift bei weiterem Erwärmen eine der Isopropyl-Einheit der Dipp-Gruppe an. In der gleichen Publikation beschreiben *Meller* et al., dass mit der weniger sterisch anspruchsvollen Gruppe 2,6-Diethylphenyl das Tetrazastannol erhalten wurde.

Reaktion von **23** (4-Nitro-1-azidobenzol) mit Sn[N(SiMe₃)₂]₂ führen zwar zu einer Gasentwicklung (N₂-Eliminierung), allerdings entstehen komplexe Produktgemische, wie über ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Generell scheinen Gruppen mit Nitro-Funktionalität für die Synthese von Tetrazeniden nicht geeignet zu sein und **23** wurde nicht weiterverwendet.

Die Reaktion von **24** (4-Dimethylamino-1-azidobenzol) mit Sn[N(SiMe₃)₂]₂ lieferte hingegen das Zielprodukt **28** (Abb. 40) in guten Ausbeuten. **28** kristallisierte in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.

Verbindung **28** konnte nach strukturellen Gesichtspunkten dahingehend untersucht werden, ob es sich um ein Tetrazenid oder ein Tetrazabutadien handelt (Abb. 36). Die Abstände N1-N2 (1.375(3) Å) und N3-N4 (1.384(3) Å) sind im Bereich einer formalen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.41 \text{ Å}$) und deutlich länger als der Abstand N2-N3 (1.272(3) Å), der im Bereich einer formalen Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung liegt ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ Å}$).^[59] Damit gibt es nur eine formale Doppelbindung zwischen N2 und N3, wie für einen dianionischen Tetrazenid-Liganden zu erwarten. Die Abstände der Stickstoffatome des Tetrazenid-Liganden zum Zinnatom (N1-Sn1 = 2.044(2) Å; N4-Sn1 = 2.045(2) Å) sind etwas länger als der Abstand zu den Stickstoffatomen der

Hexamethyldisilazid-Liganden ($\text{Sn1-N7} = 2.036(2) \text{ \AA}$, $\text{Sn1-N8} = 2.028(2) \text{ \AA}$). Alle Stickstoff-Zinn-Abstände in **28** sprechen für polarisierte Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sn}) = 2.11 \text{ \AA}$).^[59]

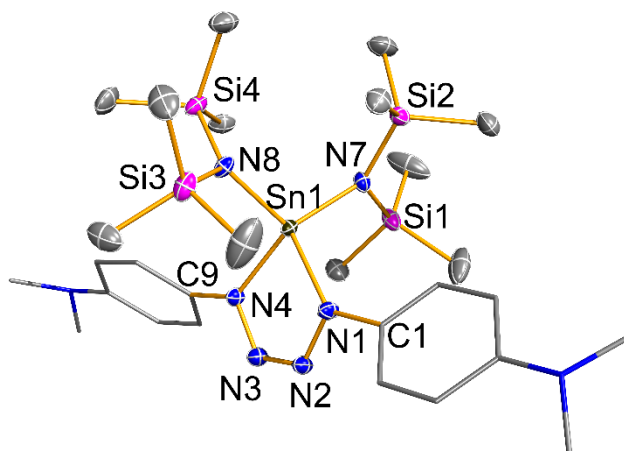


Abbildung 40: Molekülstruktur von **28**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn1-N1 2.044(2), Sn1-N4 2.045(2), Sn1-N8 2.028(2), Sn1-N7 2.036(2), N1-N2 1.375(3), N2-N3 1.272(3), N3-N4 1.384(3), N1-C1 1.426(3), N4-C9 1.432(3), N7-Si2 1.754(2), N7-Si1 1.765(2), N8-Si3 1.751(2), N8-Si4 1.754(2), N8-Sn1-N7 113.2(1), N8-Sn1-N1 126.6(1), N7-Sn1-N1 105.0(1), N8-Sn1-N4 103.8(1), N7-Sn1-N4 129.19(9), N1-Sn1-N4 76.66(9), N2-N1-C1 112.9(2), N2-N1-Sn1 114.1(2), C1-N1-Sn1 133.1(2), N3-N2-N1 117.5(2), N2-N3-N4 117.0(6), N3-N4-C9 112.2(2), N3-N4-Sn1 113.7(2), C9-N4-Sn1 132.2(2), Si2-N7-Si1 121.5(5), Si2-N7-Sn1 121.8(2), Si1-N7-Sn1 115.8(1), Si3-N8-Si4 123.0(2), Si3-N8-Sn1 118.7(1), Si4-N8-Sn1 117.3(1).

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch von den vier Stickstoffatomen umgeben. Der Winkel N1-Sn1-N4 ($76.66(9)^\circ$) im fünfgliedrigen Ringsystem ist deutlich kleiner als 90° und damit deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.45° .^[106] Der sehr kleine Winkel ergibt sich durch die gesamte Struktur des Moleküls, da der Tetrazenid-Ligand mit der formalen Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung relativ starr ist und den N1-Sn1-N4 -Winkel vorgibt. Alle an das Zinnatom gebundenen Stickstoffatome besitzen eine trigonal-planare Koordinationsumgebung (Winkelsummen an: $\text{N1} = 360^\circ$; $\text{N4} = 358^\circ$; $\text{N7} = 359^\circ$; $\text{N8} = 359^\circ$). Nach dem VSEPR-Modell ist eine trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung für die N-Atome zu erwarten (AB_3E -Systeme). Die freien Elektronenpaare sind demnach über das SnN_4 -Ringsystem delokalisiert bzw. in den Hexamethyldisilazan-Substituenten gibt es Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den antibindenden Orbitalen der Si-C-Bindung (negative Hyperkonjugation).

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abb. 41) ist anhand der chemischen Verschiebung die deutlich unterschiedliche elektronische Situation der Zinnatome in $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und **28** zu erkennen. Das Zinnatom in **28** ($\delta = -215$ ppm) ist deutlich Hochfeld-verschoben im Vergleich zu $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\delta = 768$ ppm). Die chemische Verschiebung für **28** liegt damit deutlich näher an vierfach koordinierten Sn-Verbindungen (s. Kapitel 3.3; $\delta = 55 - 65$ ppm) als an zweifach koordinierten.

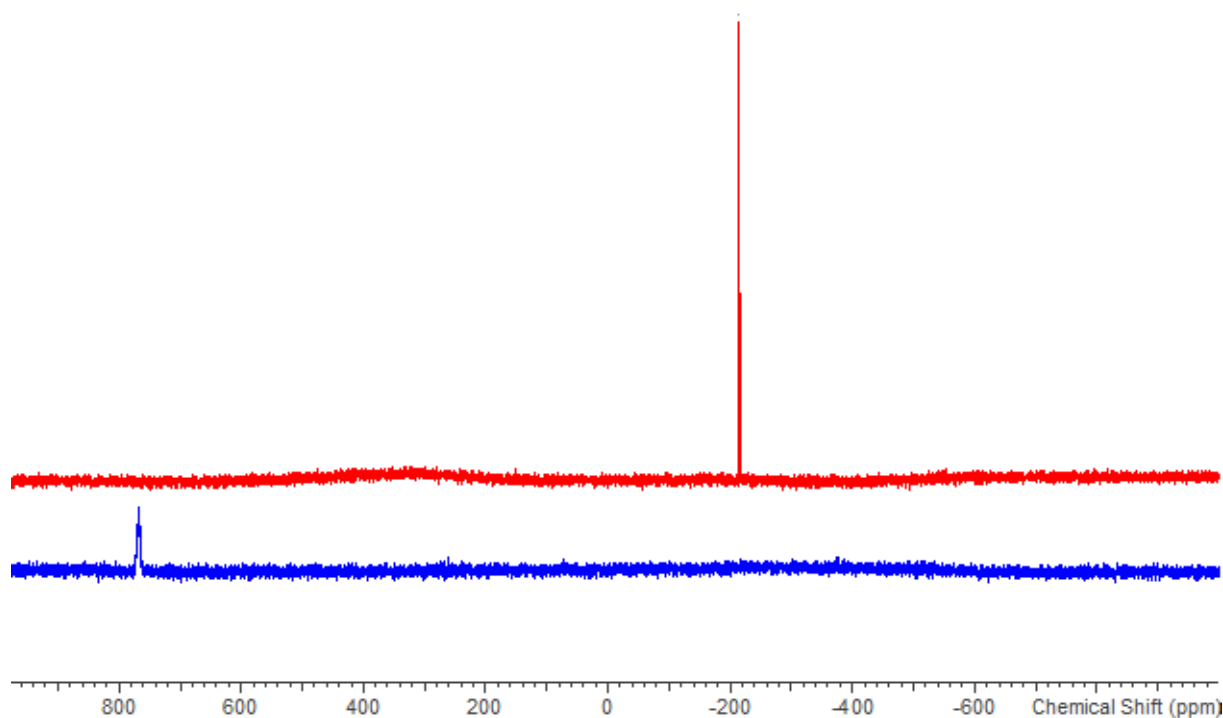
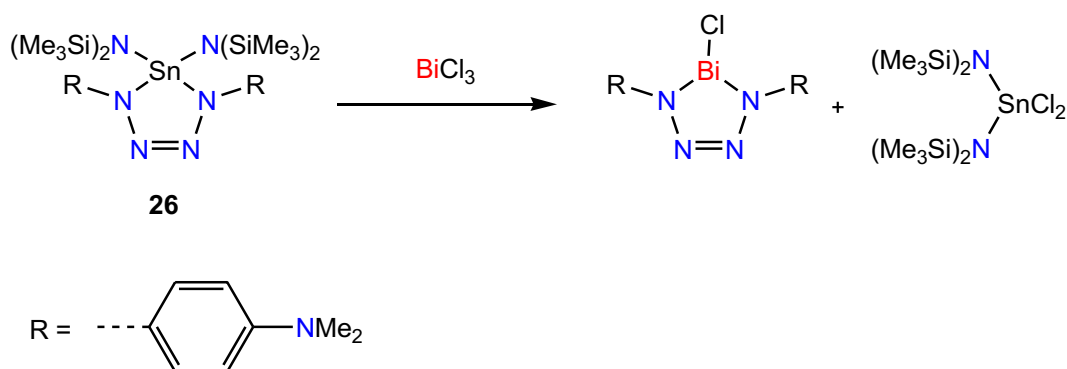


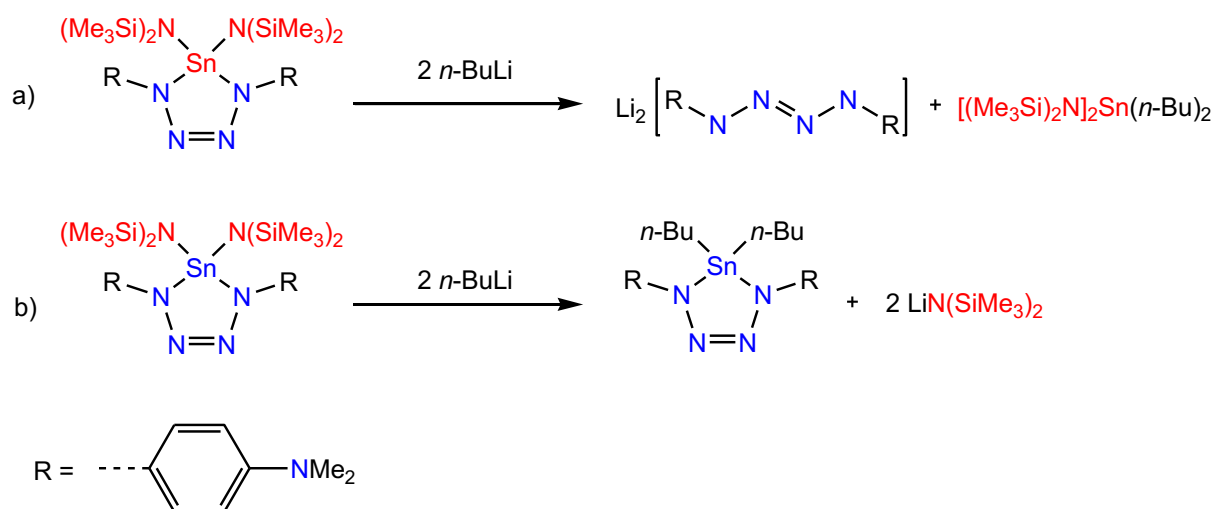
Abbildung 41: ^{119}Sn -NMR-Spektren von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (blau) und **28** (rot).

Verbindung **28** ließ sich nicht nach Schema 58 mit BiCl_3 umsetzen und mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie konnte lediglich der Ausgangsstoff nachgewiesen werden. Es wurde auch nicht die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet, sodass davon ausgegangen werden kann dass überhaupt keine Reaktion stattfand.



Schema 58: Geplante Umsetzung von **28** mit BiCl_3 .

Es wurde daraufhin versucht, **28** mit Hilfe von $n\text{-BuLi}$ in eine deutlich reaktivere Verbindung zu überführen und diese dann im Anschluss mit BiCl_3 zur Reaktion zu bringen. Denkbar war eine Reaktion zum Lithium-Tetrazenid unter Eliminierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(n\text{-Bu})_2$ (Schema 59a) oder die Bildung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und dem butyliertem Tetrazastannol (Schema 59b).

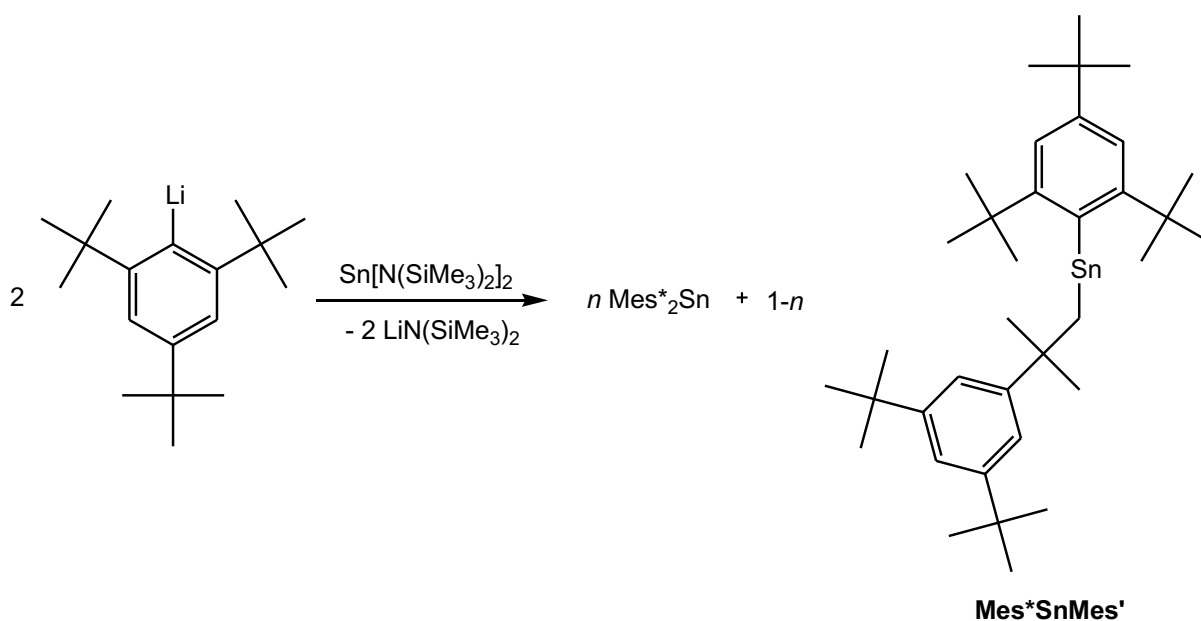


Schema 59: Mögliche Reaktionen von **28** mit $n\text{-BuLi}$.

Reaktionen von **28** mit $n\text{-BuLi}$ führten zu komplexen Stoffgemischen (^1H -NMR-Spektroskopie). Trotzdem konnten farblose Kristalle isoliert werden, bei denen es sich, je nachdem ob Et_2O oder THF als Kristallisationslösungsmittel verwendet wurde, um die jeweiligen Etherate von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ handelte. Daher wurde nach Alternativen für $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ als Zinn(II)-Quelle gesucht, die schwer zu spaltende Zinn-Element-

Bindungen enthalten, um Folgereaktionen selektiver zu gestalten. Systeme, die diese Anforderungen erfüllen, sind die Organo-Zinnverbindungen Mes^*_2Sn und TerSnCl .

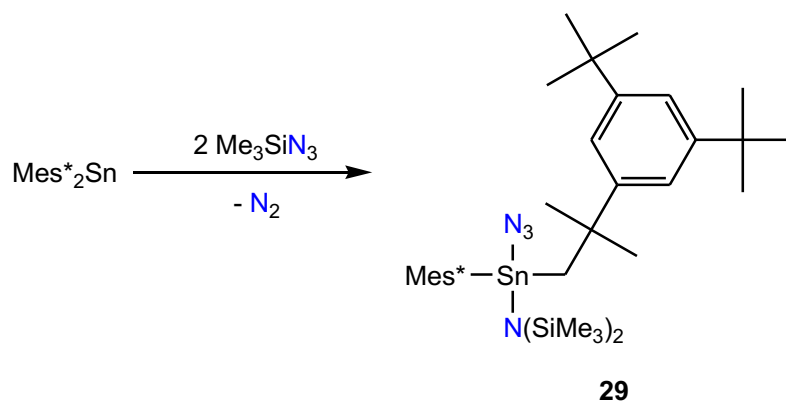
Mes^*_2Sn wurde das erste Mal von *Weidenbruch* und Mitarbeitern aus Mes^*Li und $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ synthetisiert.^[107] Die selbe Gruppe konnte Mes^*_2Sn auch schon erfolgreich in der Synthese eines Tetrazastannols einsetzen.^[108] Problematisch an der Synthese von Mes^*_2Sn war als Nebenprodukt anfallendes $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, das sich nicht vollständig abtrennen ließ. Außerdem konnte Mes^*_2Sn zu $\text{Mes}^*\text{SnMes}'$ isomerisieren (Schema 60).



Schema 60: Synthese von Mes^*_2Sn nach *Weidenbruch* et al.^[107]

Es konnte Mes^*_2Sn als Hauptprodukt der Reaktion nach Schema 60 erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte eine weitere Verbindung nachgewiesen werden, bei der es sich auf Grundlage der chem. Verschiebung der Resonanzen und Integralverhältnisse vermutlich um die isomere Verbindung $\text{Mes}^*\text{SnMes}'$ handelte. Da alle Versuche Mes^*_2Sn als Reinstoff ohne die Verunreinigung $\text{Mes}^*\text{SnMes}'$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu erhalten, scheiterten, wurde das Rohprodukt eingesetzt.

Bei der Reaktion von Mes^*_2Sn (Rohprodukt) mit Me_3SiN_3 wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. Als Produkt der Reaktion wurde anstelle eines Tetrazastannols ein Amido-Azido-Stannan (**29**) erhalten (Schema 61). 2016 wurde von *Zi* und *Walter* eine analoge Reaktion an Thorium-Verbindungen beobachtet.^[109]



Schema 61: Reaktion von Mes^*_2Sn (Rohprodukt) mit Me_3SiN_3 .

Verbindung **29** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 42). Es ist nicht klar, ob die Isomerisierung von Mes^*_2Sn in der Reaktion stattfand oder ob im Rohprodukt vorhandenes $\text{Mes}^*\text{SnMes}'$ mit Me_3SiN_3 abreagiert ist.

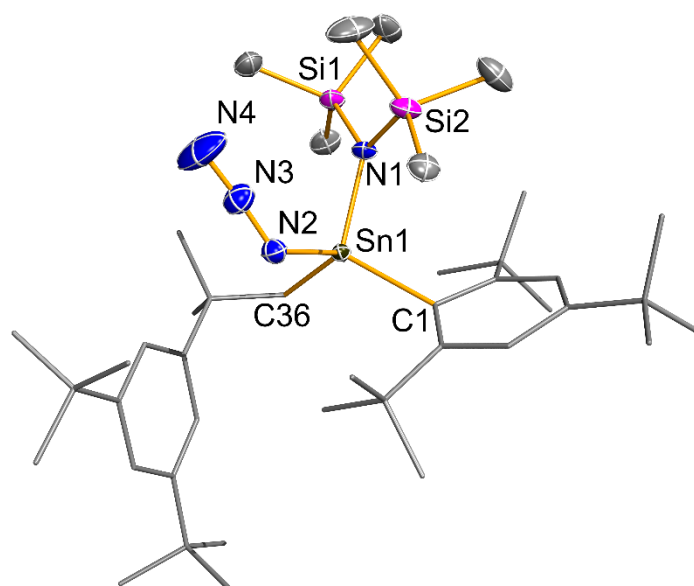


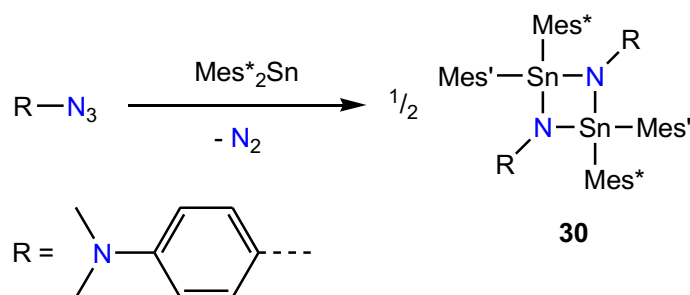
Abbildung 42: Molekülstruktur von **29**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn1-N1 2.068(2), Sn1-N2 2.101(2), Sn1-C1 2.167(2), Sn1-C36 2.169(2), N2-N3 1.198(3), N3-N4 1.147(3), N1-Si1 1.749(2), N1-Si2 1.771(2), N1-Sn1-N2 98.51(7), N1-Sn1-C1 105.88(7), N2-Sn1-C1 106.56(7), N1-Sn1-C36 118.92(7), C1-Sn1-C36 118.23(7), Si1-N1-Sn1 123.77(9), Si1-N1-Si2 116.95(9), Si2-N1-Sn1 117.59(8), N2-N3-N4 175.5(3), N3-N2-Sn1 122.3(2).

Die Bindungslänge vom Zinnatom zum Amido-Stickstoffatom ($\text{Sn1-N1} = 2.068(2) \text{ \AA}$) ist geringfügig kürzer als der Abstand zum Azido-Stickstoffatom ($\text{Sn1-N2} = 2.101(2) \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sn}) = 2.11 \text{ \AA}$).^[59] Die Zinn-Kohlenstoff-Abstände sind innerhalb der Standardabweichung identisch ($\text{Sn1-C1} = 2.167(2) \text{ \AA}$; $\text{Sn1-C36} = 2.169(2) \text{ \AA}$) und im Bereich für eine Kohlenstoff-Zinn-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C-Sn}) = 2.15 \text{ \AA}$).^[59] Es hat keinen Einfluss auf die Bindungslänge, ob das Zinnatom an das Arylkohlenstoffatom C1 oder das Alkylkohlenstoffatom C36 bindet.

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben ($\angle(\text{idealer Tetraeder}) = 109.47^\circ$).^[106] Die Winkel, an denen das Alkylkohlenstoffatom C36 beteiligt ist ($\angle(\text{N1-Sn1-C36}) = 118.92(7)^\circ$; $\angle(\text{C1-Sn1-C36}) = 118.23(7)^\circ$), sind deutlich größer als die Winkel, an denen das Arylkohlenstoffatom C1 beteiligt ist ($\angle(\text{N1-Sn1-C1}) = 105.88(7)^\circ$; $\angle(\text{N2-Sn1-C1}) = 106.56(7)^\circ$). Der kleinste Winkel wird zwischen den Stickstoffatomen aufgespannt ($\angle(\text{N1-Sn1-N2}) = 98.51(7)^\circ$). Der Trend der Winkel entspricht der Bent'schen-Regel (sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome besitzen aufgrund des höheren s-Charakters eine etwas größere Elektronegativität als sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome).^[76,77]

Die Bindung vom Zinn zum Azid hat, ähnlich den in dieser Arbeit bereits beschriebenen Bismut-Azid-Spezies, einen signifikanten kovalenten Beitrag. Der Abstand N2-N3 ($1.198(3) \text{ \AA}$) ist etwas größer als der Abstand N3-N4 ($1.147(3) \text{ \AA}$) und das Azid bindet gewinkelt an das Zinnatom ($\angle(\text{N3-N2-Sn1}) = 122.3(2)^\circ$).

Da für die Bildung von **29** ein Ringöffnungsmechanismus unter Me_3Si -Migration diskutiert werden kann (Zi und Walter et al.),^[109] wurde Mes^*_2Sn mit **24** (4-Dimethylamino-1-azidobenzol) zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsprodukt wurde das *cyclo*-Distannadiazan (**30**) isoliert (Schema 62).



Schema 62: Reaktion von **24** mit Mes^*_2Sn (Rohprodukt).

30 kristallisierte aus Toluol in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das Molekül ist ein inversionssymmetrisches Dimer (Abb. 43) und das Inversionszentrum liegt in der Mitte des Sn₂N₂-Rings.

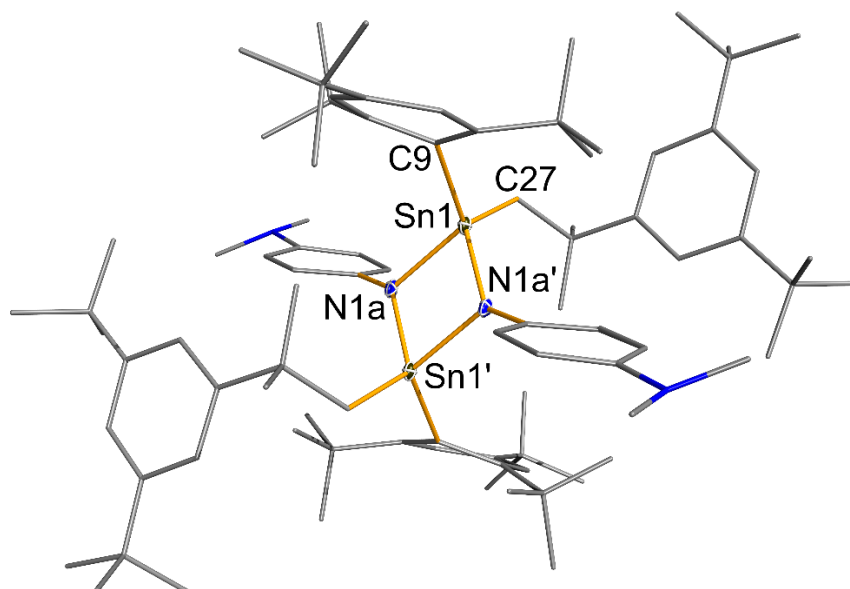
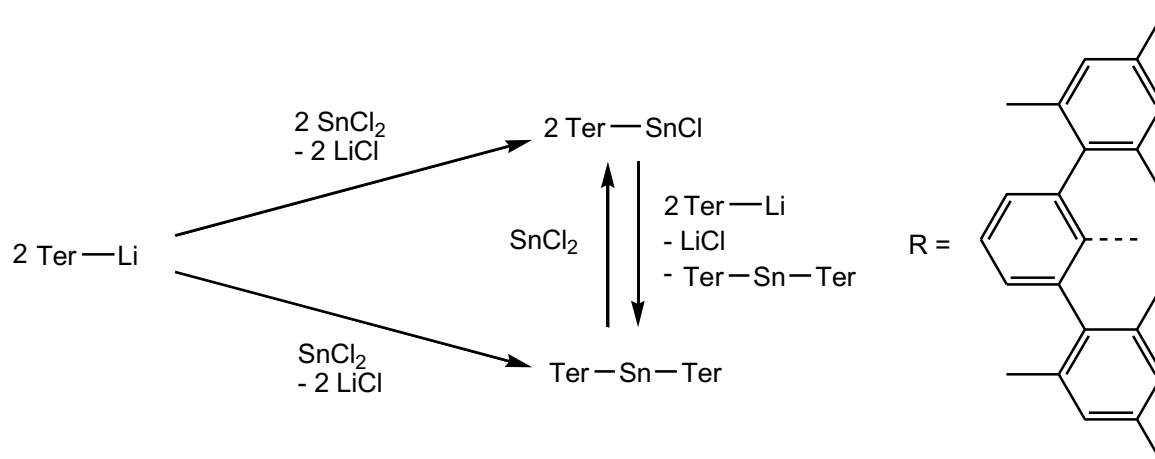


Abbildung 43: Molekülstruktur von **30** (A-Lage). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn1-N1a 2.111(5), Sn1-N1a' 2.013(4), Sn1-C9 2.199(2), Sn1-C27 2.173(2), N1a-C1a 1.404(3), N1a'-Sn1-N1a 80.0(2), N1a-Sn1-C9 118.1(2), N1a-Sn1-C27 105.6(2), C27-Sn1-C9 117.88(8), Sn1'-N1a-Sn1 100.0(2), C1a-N1a-Sn1 122.4(2), C1a-N1a-Sn1' 135.5(2), C2a-C1a-N1a-Sn1 -122.4(4).

Verbindung **30** ließ sich unter anderem nicht als Reinstoff isolieren, weil Mes*₂Sn nur als Rohprodukt eingesetzt werden konnte. Zwar gelang es der Gruppe um *Weidenbruch* mit Mes*₂Sn und **25** ein Tetrazastannol zu synthetisieren,^[108] da aber schon bei der Reproduktion der Synthese von Mes*₂Sn erhebliche Probleme auftraten, wurde von weiteren Versuchen mit diesem Ausgangsstoff abgesehen und stattdessen mit TerSnCl weitergearbeitet.

Power und Mitarbeiter stellten 1997 die Synthese von TerSnCl bzw. Ter₂Sn vor.^[110] Der Vorteil gegenüber Mes*₂Sn ist, dass Ter nicht isomerisiert und die Synthese mit SnCl₂ durchgeführt wird, wodurch kein schwer abtrennbares LiN(SiMe₃)₂ entsteht (Schema 63).



Schema 63: Synthese von TerSnCl und Ter_2Sn nach Power et al.^[110]

Da der sterische Anspruch von Ter_2Sn am Zinnatom sehr groß ist und ein Tetrazenid-Ligand keinen Platz mehr hätte, wurden mit Ter_2Sn keine Versuche durchgeführt. Mit der weniger sterisch anspruchsvollen Verbindung TerSnCl sollte der Aufbau dieser Systeme kein Problem darstellen.

Die Reaktionen von **24** (4-Dimethylamino-1-azidobenzol) und **25** (3,5-Bis(trifluoromethyl)-1-azidobenzol) mit TerSnCl wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Synthesen von **28**, **29** und **30** durchgeführt. In beiden Fällen wurden zu **30** analoge *cyclo*-Distannadiazone erhalten (Abb. 44). Sowohl das 4-Dimethylaminophenyl-Derivat (**31**) als das 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Derivat (**32**) kristallisierten aus heißem Benzol nach langsamem Abkühlen in für die Einkristalldiffraktometrie geeigneten, gelblichen bis fast farblosen Blöcken.

31 kristallisierte in $P2_1/n$ und **32** in $C2/c$. Im Gegensatz zur *Mes**-Verbindung **30** gibt es in den Sn_2N_2 -Ringsystemen kein Inversionszentrum, da die Terphenyl-Gruppen etwa 90° zueinander verdreht sind.

Die Bindungslängen und Winkel in **31** und **32** sind sehr ähnlich und bewegen sich im erwarteten Bereich. Interessanterweise führten die Reaktionen sowohl mit dem elektronenreichen Phenylazid (**24**) als auch mit dem elektronenarmen (**25**) mit TerSnCl zu viergliedrigen Ringsystemen, während mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ der fünfgliedrige SnN_4 -Ring erhalten wurde. Die elektronische Situation in den Phenylaziden hatte keinen Einfluss darauf, ob ein Sn_2N_2 - oder ein SnN_4 -Ringsystem erhalten wurde. Relevant war, welche Zinn(II)-Quelle verwendet wurde.

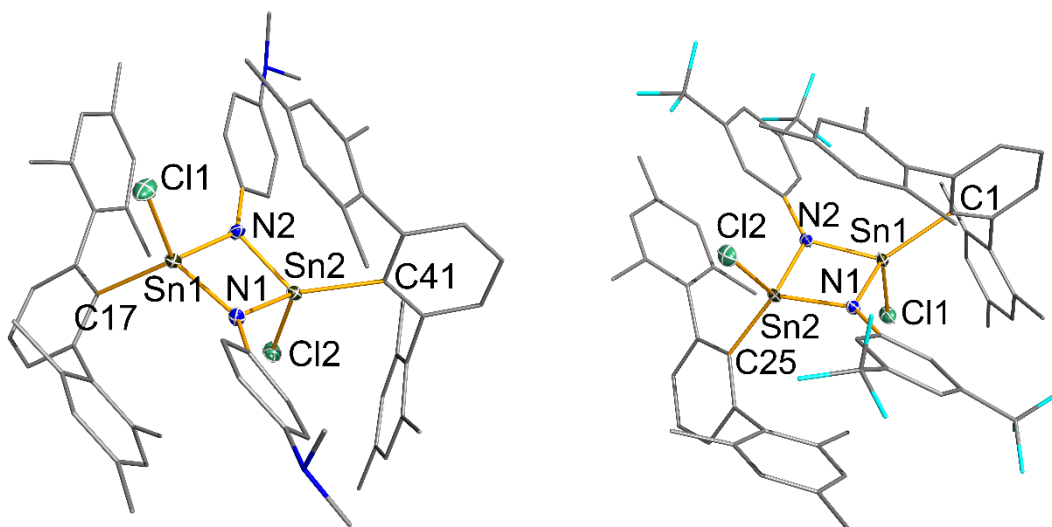


Abbildung 44: Molekülstrukturen von **31** (links) und **32** (A-Lage, eines von zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K (H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): **31**: Sn1-N1 2.032(2), Sn2-N2 2.039(2), Sn1-C17 2.138(3), Sn1-Cl1 2.3499(8), Sn2-N1 2.031(2), Sn2-N2 2.035(2), Sn2-C41 2.153(3), Sn2-Cl2 2.3591(8); N1-Sn1-N2 81.61(9), N2-Sn1-C17 119.2(1), C17-Sn1-Cl1 107.96(8), N1-Sn2-N2 81.74(9), N2-Sn2-C41 125.7(1), C41-Sn2-Cl2 113.46(8), Sn2-N1-Sn1 97.9(1); **32**: Sn1-N1 2.042(2), Sn1-N2 2.049(2), Sn1-C1 2.145(3), Sn1-Cl1 2.3471(7), Sn2-N1 2.043(2), Sn2-N2 2.046(2), Sn2-C25 2.128(3), Sn2-Cl2 2.3354(3), N1-C49 1.391(3), N2-C57 1.395(3); N1-Sn1-N2 81.10(9), N1-Sn1-C1 121.88(9), N2-Sn1-C1 131.6(1), N1-Sn1-C1 102.19(6), N2-Sn1-Cl1 100.19(6), C1-Sn1-Cl1 113.29(8), N1-Sn2-N2 81.14(8), N1-Sn2-C25 121.59(9), N2-Sn2-C25 117.56(9), N1-Sn2-Cl2 109.82(7), N2-Sn2-Cl2 111.33(6), C25-Sn2-Cl2 111.91(7), C49-N1-Sn1 130.2(2), C49-N2-Sn2 130.7(2), Sn1-N1-Sn2 98.41(9), C57-N2-Sn2 128.9(2), C57-N2-Sn1 130.7(2), Sn2-N2-Sn1 98.10(9).

Die Synthese eines Tetrazastannols als Precursor für Tetrazabismutane bzw. Tetrazabismutole war auch über TerSnCl und die Azide **24** und **25** bisher nicht möglich. Anstelle einer [3+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül des jeweiligen Azids dimerisiert die intermediär gebildete Doppelbindung in einer [2+2]-Cycloaddition.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, die Bismut-Stickstoff-Bindung besser zu verstehen, Modellsysteme zu synthetisieren und im Idealfall niedervalente Stickstoff-Bismut-Verbindungen mit zwei oder einfach koordiniertem Bismut zu generieren. Das Hauptproblem in der Bismut-Stickstoff-Chemie ist die Bildung von verschiedenen Bismutverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen (elementares Bismut, Bismut-Subhalogenide), die als schwarzer Feststoff („bismuth black“) ausfallen. Die Bildung des schwarzen Feststoffs beruht auf Redox-Reaktionen zwischen BiCl_3 und elektronenreichen Amidinen, die bei den Bi-N-Bindungsknüpfungsreaktionen stattfinden. Aber auch bei der nachträglichen Substitution am Bismutatomen kann die Bi-N-Bindung sehr leicht wieder gespalten werden, weshalb es wichtig ist herauszufinden, wie die Bi-N-Bindung stabilisiert werden kann.

Eine zentrale Erkenntnis dieser Arbeit ist der Einfluss der sterisch anspruchsvollen Gruppen. Die Stabilisierung von Lewis-sauren Bismutatomen, auch wenn diese noch nicht niedervalent sind, erfolgt oft durch π -Aren-Komplexe (Mentschutkin-artige Komplexe).^[60,111,112] Solche π -Komplexe zwischen Bismut und Aromaten werden häufig beobachtet, allerdings sind intramolekulare Mentschutkin-artige Komplexe, wie sie in den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen gefunden wurden, deutlich seltener als intermolekulare (z. B. mit aromatischen Lösungsmitteln).^[60,112] Außerdem werden π -Aren-Komplexe in erster Linie mit Bismuthalogeniden gebildet. In dieser Arbeit lag der Fokus auf intramolekularen, Mentschutkin-artigen Komplexen von Aminobismutanen. Die Stabilisierung des Bismutatoms über den Aromaten kann so weit gehen, dass der Aromat selbst angegriffen wird und seine Aromatizität verliert, wie für die Mes*-Gruppe gezeigt.

In den N-Bi-Verbindungen mit Mes* als sterisch anspruchsvoller Gruppe wechselwirkt das Bismutatomen mit dem π -System des *ipso*-Aromaten. Im NLMO-Bild entspricht diese Wechselwirkung hauptsächlich der Übertragung von Elektronendichte in das σ^* -Orbital der Bi-Cl₂-Bindung (Abb. 45 A, ca. 46 kJ/mol) und in das $\sigma^*(\text{N-Bi})$ -Orbital (Abb. 45 B, ca. 54 kJ/mol). Das heißt die Wechselwirkung mit dem π -System des Aromaten (π -Donor) destabilisiert eine Chlor-Bismut-Bindung und die Stickstoff-Bismut-Bindung (jeweils σ^* -Akzeptor).

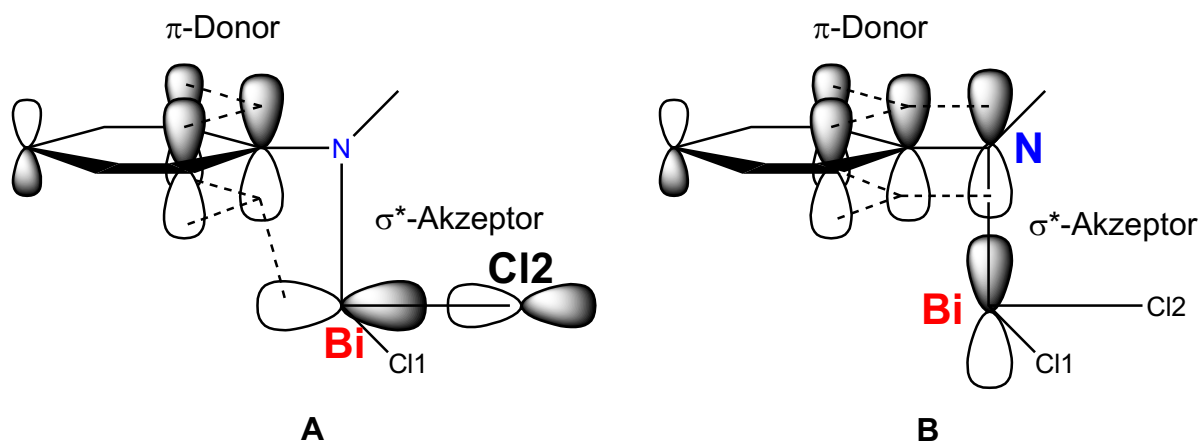


Abbildung 45: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung des π -Systems des Aromaten in $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ mit der NBiCl_2 -Einheit.

Die Abstraktion des Chloridions Cl_2 mit einer Lewis-Säure ermöglichte die Bindungsknüpfung [Population von $\sigma^*(\text{Cl}_2\text{-Bi})$] mit dem Mes^* -Gerüst (Abb. 45 A) und damit die Bildung von **4**. Verbindung **4** ($\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2 \cdot \text{GaCl}_3$) kann als Extremfall eines Mentschutkin-typ Komplexes angesehen werden. Dieser formale Sigma-Komplex eines Bismutatoms mit einem Aromaten stellt eine außergewöhnliche Bindungssituation und einen wichtigen Beitrag zu Chemie des Bismuts dar.

Wichtig ist außerdem, dass die die N-Bi-Bindung fast genau senkrecht zur Ringebene des Aromaten steht. Ein Elektronenübertrag in das antibindende N-Bi-Orbital ist deshalb sehr leicht möglich. Diese elektronische Situation trägt zur Instabilität der Mes^* -Derivate bei, insbesondere im Vergleich zu den Ter-Derivaten.

In Terphenyl-Derivat sind die N-Bi-Bindung nicht mehr senkrecht zur Ringebene des zentralen Aromaten ausgerichtet und eine Situation wie in Abb. 45 B gibt es nicht. Der Elektronendichteübertrag im Sinne eines Mentschutkin-artigen Komplexes findet in den Terphenyl-Verbindungen auch nicht über den zentralen Anilin-Ring, sondern über einen der *ortho*-ständigen Mesityl-Substituenten statt (Abb 46).

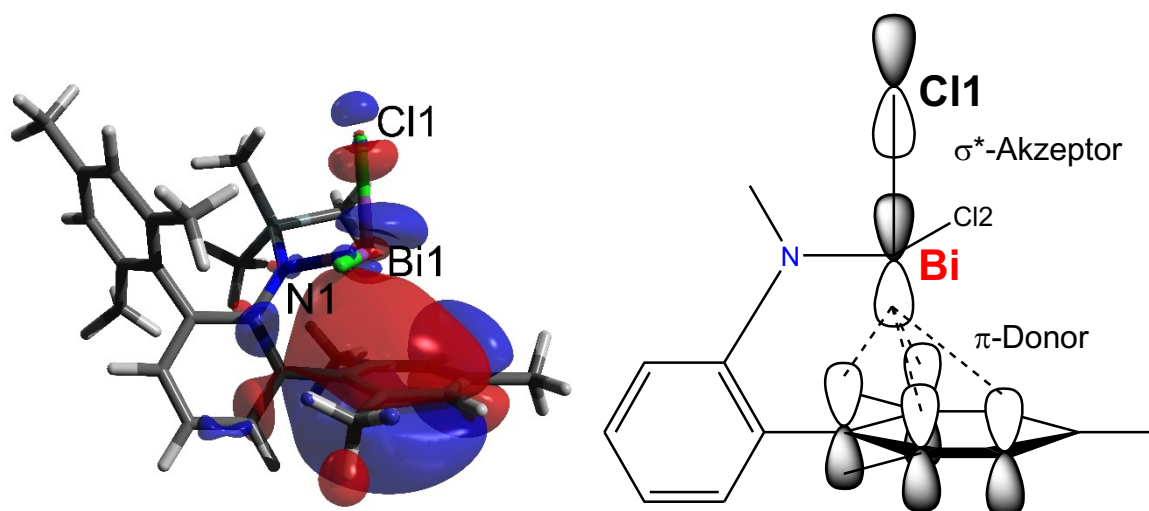


Abbildung 46: Darstellung der Wechselwirkung des π -Systems des Mesityl-Substituenten mit Bismut im NLMO-Bild (links) und vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung des π -Systems des Mesityl-Substituenten in $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ mit der NBiCl_2 -Einheit (rechts).

In der Kristallstruktur von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ ist eine Bi-Cl-Bindung etwas länger als die andere, wie es auch für das Mes*-Derivat beobachtet wird. An dieser Stelle muss aber beachtet werden, dass die Aminobismutane im Festkörper entweder zentrosymmetrische Dimere (Abb. 47 A) oder Ketten (Abb. 47 B) durch Koordination der BiCl_2 -Einheiten mit BiCl_2 -Einheiten der nächstgelegenen Moleküle bilden.^[17] Diese intermolekulare Koordination trägt ebenfalls zur Aufweitung der Chlor-Bismut-Bindung bei.^[104]

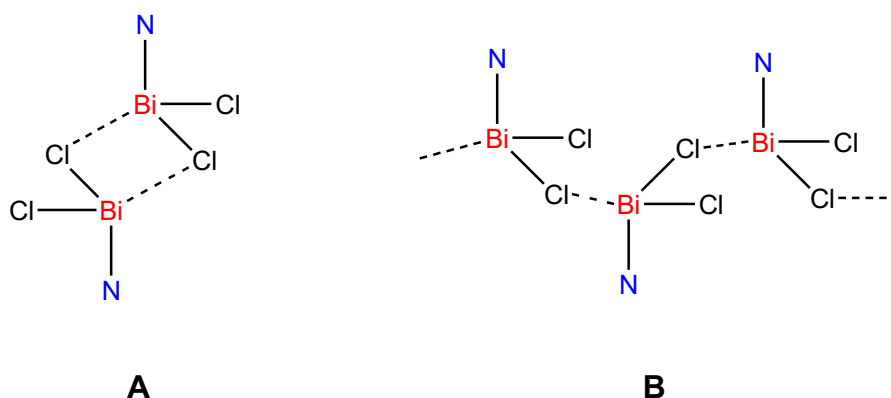


Abbildung 47: Dimer- (A) und Kettenstruktur (B) in Aminodichloridobismutanen.

Eine Eliminierung von Trimethylsilyl-Gruppen (TMS, Me_3Si) konnte nur schwer erreicht werden kann. Zwar ließ sich die TMS-Gruppe von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ in Anwesenheit von $[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auf Diethylether übertragen. Allerdings führten diese Reaktionen

auch zu einer vollständigen Zersetzung der Bi-haltigen Spezies. Im Falle der Terphenyl-Verbindung wurde mit Silbertriflat keine Eliminierung von Me_3SiOTf beobachtet, sondern ein Methyl/Triflat-Austausch. Diese Reaktion ist zwar schon für die analogen Arsen- und Antimonverbindungen bekannt,^[52,72] hier konnte aber dieser Reaktionstyp das erste Mal für Bismutverbindungen beobachtet werden. In der Reaktion mit zwei Äquivalenten AgOTf wurde außerdem eine Bismut-Triflat-Spezies erhalten, die nach quantenchemischen Berechnungen als Anionen-stabilisiertes Bismutenium-Kation aufgefasst werden kann. Danach ist diese Verbindung ein seltenes Beispiel für ein Aminobismutenium-Kation und ein gestelltes Ziel, die Synthese einer niedervalenten N-Bi-Verbindung, konnte erfüllt werden.

Die Trimethylstannyl-Gruppe (Me_3Sn) ist keine Alternative zu Me_3Si -Gruppen. Me_3Sn -Gruppen werden unabhängig von der sterisch anspruchsvollen Gruppe sehr leicht eliminiert und es lassen sich keine Systeme mit dem Fragment $\text{RN}(\text{SnMe}_3)\text{BiCl}_2$ aufbauen. Dafür wurden unerwarteterweise C-H-Aktivierungsreaktionen beobachtet. Die Bildung von Organobismutverbindungen bzw. eines Dilithiumsalzes sind auf die Labilität der N-Sn-Bindung zurückzuführen.

Dass stannylierte Amine zur Übertragung von R_2N -Gruppen auf verschiedene Metalle geeignet sind, konnte zwar schon von *Lappert et al.* gezeigt werden,^[81] aber in dieser Arbeit wurde das Konzept erstmals systematisch zur Synthese von verschiedenen Aminobismutanen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen untersucht. Außerdem konnte erstmals die distannylierte Verbindung $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ strukturell charakterisiert werden.

Die Eliminierungsrouten, egal ob mit Me_3Si - oder Me_3Sn -Gruppe, haben sich mit den hier verwendeten sterisch anspruchsvollen Gruppen als nicht zweckmäßig zur Synthese niedervalenter Bi-N-Verbindungen herausgestellt. Insbesondere Verbindungsklassen wie Bismadiazonium-Salze ($[\text{R-N}\equiv\text{Bi}]^+$) und Tetrazabismutole ($\text{R-N}_4\text{Bi}$) sind auf diesem Weg nicht zu synthetisieren.

Als Ausweg wurden direkt Tetrazenide (N_4 -Bausteine) eingesetzt. Mögliche synthetische Zugänge zu Tetrazeniden wurden untersucht und evaluiert. Die Reaktion von Nitro-(**23**) und Dimethylamino-funktionalisierten (**24**) Azidobenzolen mit Lithium-Amiden und *n*-BuLi (analog nach *Trogler et al.*)^[93] waren nicht geeignet, um Tetrazenide zu erhalten, sondern führten nur zu komplexen Stoffgemischen. Das mit Trifluormethyl-Gruppen substituierte Azidobenzol (**25**) reagierte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einer ungewöhnlichen Käfigverbindung. Das hier vorgestellte Bi_4N_4 -Heterokuban ist neben dem

von *Wright et al.* publizierten Derivat mit Phenoxy-Substituenten^[26] das einzige Beispiel dieser Verbindungsklasse und das bisher einzige mit Chlor-Substituenten an den Bismutatomen, die eine weitere Funktionalisierung ermöglichen.

Über die Oxidations-Route mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ war es möglich, ein Tetrazenid zu generieren. Dieses zeigte eine Reaktivität, die nicht zur Synthese von Tetrazabismutolen geeignet war. Die Verwendung von Mes^*_2Sn war problematisch, da die Mes^* -Gruppe isomerisierte und bei der Synthese quantitativ nicht abtrennbares $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ entstand. Es wurde beobachtet, dass mit TerSnCl bevorzugt viergliedrige Ringsysteme gebildet wurden. Es war unerheblich, ob elektronenreiche oder elektronenarme Azidobenzol-Derivate verwendet wurden. Die Reaktionen führten in beiden Fällen zu viergliedrigen Ringsystemen. Diese waren keine geeigneten Ausgangsstoffe für die Tetrazabismutol-Synthese oder anderer niedervalenter N-Bi-Verbindungen.

Trotzdem ist die Tetrazenid-Route immer noch die am vielversprechendste für die Synthese fünfgliedriger BiN_4 -Ringsysteme. Zukünftige Untersuchungen auf der Oxidations-Route sollen sich auf $\text{TerSn}(t\text{-Bu})$ konzentrieren. Im Gegensatz zu TerSnCl mit einem stark elektronegativen Chlorido-Liganden besitzt der *tert*-Butyl-Ligand einen ausgeprägten +I-Effekt. Dann wäre die elektronische Situation am Zinnatom zu der in $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ähnlicher.

Auch die Reaktionsroute nach *Trogler et al.* muss noch weiter untersucht werden, insbesondere die ursprüngliche Variante mit Azidobenzol.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 9).^[113] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[114] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 10: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
<i>tert</i> -Butylchlorid	Abcr (98%)	
AlCl_3	Fluka	
Eisessig	VWR	
Acetanhydrid	VWR	
HNO_3 (rauchend)	Chemika	
LiAlH_4	Abcr (97%)	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros, Sigma-Aldrich	
Me_3SiCl	Aldrich	destilliert; über CaH_2

BiCl_3	Abcr (99.9%)	sublimiert
Magnesium	Aldrich (für Grignard)	
AgO_3SCF_3 (AgOTf)	Altbestand; synthetisiert nach <i>Whitesides</i> et al. ^[115]	
$[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	synthetisiert ^[116,117]	
$\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$	Altbestand	
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Altbestand	
GaCl_3	Sigma-Aldrich (99.999%)	sublimiert
Me_3SiN_3	Aldrich	destilliert
Ph_3CN_3	synthetisiert ^[118]	
Dmb	Aldrich	destilliert
NaN_3	Sigma-Aldrich (97%)	getrocknet für 3 h im HV
AgN_3	Altbestand	
Me_3SiI	Abcr (97%)	destilliert; über Sb-Pulver, über Cu-Kugeln gelagert
MesBr	Abcr (98%)	
1,3-Dichlorbenzol	Abcr	
I_2	Altbestand	
Na_2SO_3	VWR	
TosN_3	Altbestand; synthetisiert nach Schulz et al. ^[119]	
<i>p</i> -Toluidin	Altbestand	destilliert (Säbelrohr)
Diphenylmethanol	TCI	
ZnCl_2 (wasserfrei)	Riedel-deHaen	
K_2CO_3	Merck	
Me_3SnCl	Sigma-Aldrich	destilliert

(Mes*NH) ₃ Bi	synthetisiert ^[4]	
(TerNH)BiCl ₂	synthetisiert ^[8]	
1-Amino-4-nitrobenzol	Riedel-deHaen (99%)	Umkristallisiert aus EtOH
<i>t</i> -BuONO	Altbestand	destilliert
1-Amino-4- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzol	Aldrich (97%)	destilliert (Säbelrohr)
1-Amino-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol	Abcr (98%)	über KOH für 8 h gerührt, destilliert
Me ₂ SiCl ₂	Merck (98%)	Destilliert; über CaH ₂
LiN(SiMe ₃) ₂	Abcr	destilliert (Säbelrohr)
1-Bromo-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzol	Altbestand	
SnCl ₂ ; wasserfrei	Lancaster (97%)	
d ₆ -Benzol	Aldrich	destilliert; Na
d ₂ -CD ₂ Cl ₂	Aldrich	destilliert; über P ₄ O ₁₀
d ₈ -THF	Aldrich	destilliert; über Na

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123(2) K bzw. 175(2)K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 Quest Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2014*)^[120] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2014*)^[121] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[122] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt sofern nicht anders vermerkt. Informationen zu Fehlordnungen und deren Behandlung sind in den CIF-Dateien angegeben.

NMR-Spektroskopie

NMR: ^{13}C -, ^1H -, und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{13}C -NMR: d_6 -DMSO: 39.5 ppm, CD_2Cl_2 : 54.0 ppm; ^1H -NMR: CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, d_6 -DMSO: 2.5 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Analysator vario micro cube von elemental.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde verwendet.

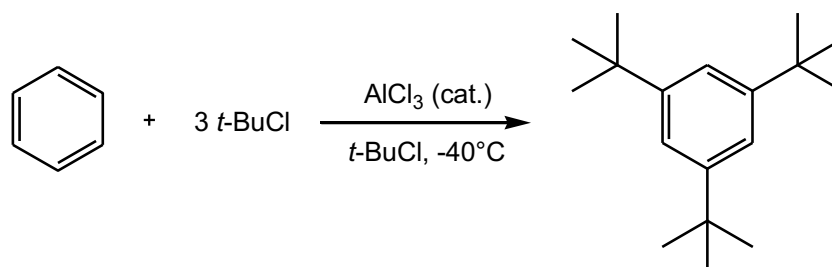
TGA-Messungen

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem

interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

5.3 Darstellung der Verbindungen

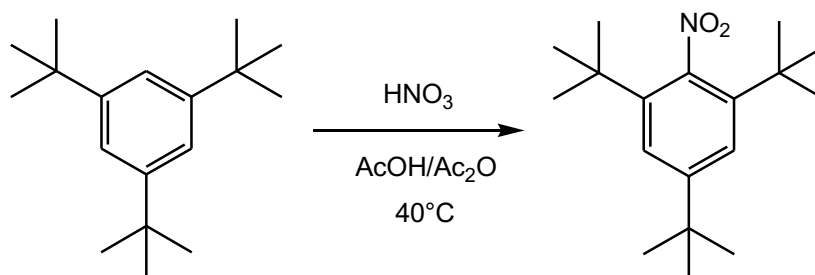
5.3.1 Darstellung von Mes*H



Die Synthese folgt einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[123] Es werden 80 ml (ca. 900 mmol) Benzol in 1 l *t*-BuCl in einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk und Überdruckventil gelöst und auf -40°C gekühlt. Über ein Krümmrohr werden 60.0 g (450 mmol) AlCl_3 in kleinen Portionen als Feststoff zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h gerührt (nicht länger!) und dabei langsam auf -10°C erwärmt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von ca. 200 ml Eiswasser über einen Tropftrichter gestoppt. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt und die organische Phase mit ca. 100 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden einmal mit 150 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wird von den vereinigten, organischen Phasen am Rotationsverdampfer entfernt und zum zurückbleibendem Öl werden etwa 100 ml *n*-Hexan zugegeben. Nach einer Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die Flüssigkeit bei 5°C . Der gelbliche Feststoff wird mit ca. 200 ml MeOH ausgekocht und erneut bei 5°C in zwei Fraktionen kristallisiert. Ausbeute: 147.00 g (596.52 mmol, 66.3%).

Smp.: 72°C . **CHN** ber. (gef.) in %: C 87.73 (87.638), H 12.27 (12.192). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 1.32 (s, 27 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.24 (s, 3 H, arom. **CH**); (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): 1.35 (s, 27 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.42 (s, 3 H, arom. **CH**). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 31.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.0 (s, arom. **CH**), 150.7 (s, arom. **C-C**); (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3076$ (w), 2960 (s), 2951 (s), 2901 (m), 2864 (m), 2742 (w), 2712 (w), 1597 (s), 1531 (w), 1473 (m), 1456 (m), 1448 (m), 1429 (m), 1390 (m), 1360 (s), 1248 (s), 1201 (m), 1022 (w), 935 (w), 924 (w), 899 (m), 872 (s), 714 (s), 534 (w). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3098$ (1), 3077 (1), 3051 (1), 2965 (6), 2924 (5), 2901 (6), 2863 (3), 2775 (1), 2756 (1), 2708 (1), 1612 (1), 1596 (1), 1544 (1), 1464 (1), 1443 (3), 1391 (1), 1382 (1), 1304 (1), 1260 (1), 1247 (1), 1238 (1), 1201 (2), 1178 (1), 1140 (1), 1103 (1), 1048 (1), 1027 (1), 1021 (1), 1001 (4), 990 (1), 967 (1), 932 (2), 922 (2), 892 (1), 888 (1), 823 (10), 763 (1), 707 (1), 699 (2), 640 (1), 560 (3), 533 (1), 516 (1), 458 (1), 377 (1), 340 (1), 287 (1), 255 (2), 204 (1).

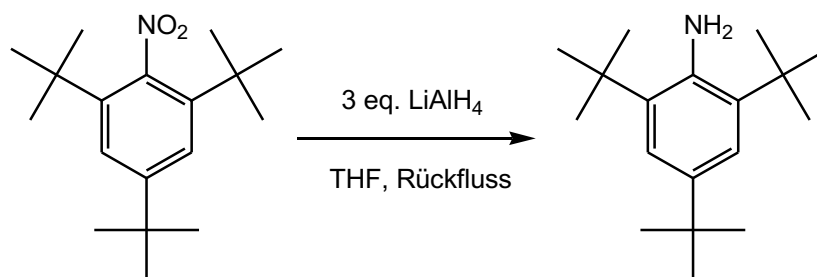
5.3.2 Darstellung von Mes*NO₂



Es wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift gearbeitet.^[123] 70.00 g (284 mmol) Mes*H (1,3,5-tri-*tert*-butylbenzol) werden in einer Mischung aus 150 ml Eisessig und 50 ml Acetanhydrid suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Über einen Tropftrichter werden langsam 12.5 ml (ca. 290 mmol) rauchende Salpetersäure zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und für 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wird auf ca. 1 l Eiswasser gegossen und der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und eine erste Fraktion erhalten. Der Überstand wird abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende, orange Feststoff wird erneut wie oben beschrieben nitriert und aufgearbeitet. Die Prozedur wird dann noch ein drittes Mal wiederholt. Ausbeute der gesammelten Fraktionen: 69.05 g (240.2 mmol, 84.6%) als hellgelben Feststoff. (Vom Überstand aus der Umkristallisation der letzten Nitrierung am Rotationsverdampfer entfernt werden und der Rückstand dann für erneute Nitrierungen genutzt werden.)

Smp.: 204 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: **C** 74.18 (74.14), **H** 10.03 (9.84), **N** 4.81 (4.30). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.33 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.37 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 7.47 (s, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 31.5 (s, *o*-C(CH₃)₃), 31.9 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.7 (s, *p*-C(CH₃)₃), 36.8 (s, *o*-C(CH₃)₃), 124.3 (s, *m*-arom. C), 140.7 (s, *o*-arom. C), 147.6 (s, *p*-arom. C), 152.2 (s, *ipso*-arom. C). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): ν = 3007 (w), 2962 (s), 2908 (m), 2870 (m), 1595 (m), 1574 (w), 1526 (s), 1464 (m), 1446 (m), 1416 (m), 1398 (m), 1375 (s), 1364 (s), 1281 (m), 1245 (m), 1221 (s), 1202 (m), 1169 (w), 1142 (w), 1080 (w), 1026 (w), 935 (w), 912 (m), 895 (m), 878 (s), 841 (m), 824 (w), 770 (m), 746 (m), 714 (w), 654 (m), 594 (m), 571 (m), 538 (w). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 10 sec, 10 Scans, cm⁻¹): ν = 3217 (1), 3107 (1), 3015 (2), 2976 (8), 2915 (9), 2796 (1), 2786 (1), 2718 (2), 1601 (4), 1581 (1), 1536 (1), 1496 (2), 1471 (3), 1455 (3), 1406 (2), 1400 (2), 1383 (6), 1296 (2), 1248 (1), 1227 (1), 1207 (2), 1188 (2), 1175 (1), 1145 (5), 1085 (3), 1037 (1), 1008 (1), 939 (3), 918 (3), 846 (8), 829 (8), 812 (1), 774 (2), 752 (2), 658 (1), 631 (1), 601 (1), 576 (7), 554 (2), 492 (2), 414 (2), 310 (3), 267 (10), 190 (4), 171 (4), 140 (3), 126 (10).

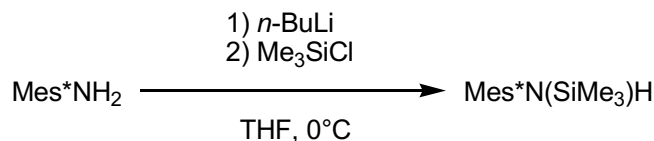
5.3.3 Darstellung von Mes*NH₂



Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[123] 65.550 g (224.93 mmol) Mes*NO₂ (1-Nitro-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol) und 26.240 g (691.44 mmol) LiAlH₄ werden in einem 4-l-Dreihalskolben zusammengegeben und bei 0 °C in 750 ml THF suspendiert. Die Suspension wird mit einem KPG-Rührwerk gerührt (*Achtung: Ein magnetischer Rührer ist für diese Reaktion nicht geeignet!*) und auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung für 15 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Sobald die Gasentwicklung einsetzt (nach ca. 20 min) wird die Heizquelle abgeschaltet. Nach etwa 10 min beginnt die Reaktion abzuschwächen (schwarz-braune Suspension) und der Heizquelle wird wieder zugeschaltet. Die Reaktionslösung wird für 3 h unter Rückfluss gekocht. Die jetzt orange Suspension wird auf 0 °C gekühlt und es werden langsam 100 ml 4 M NaOH-Lösung zugetropft. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und mit ca. 400 ml *n*-Hexan ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der orange Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und mit kaltem MeOH farblos gewaschen. Trocknen im HV liefert 21.472 g (82.13 mmol, 36.5%) Mes*NH₂ als farblosen Feststoff.

Smp.: 143 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: **C** 82.69 (81.71), **H** 11.95 (11.55), **N** 5.36 (4.70). **¹H NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.27 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.45 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 4.01 (broad, 2 H, NH₂), 7.19 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 1.39 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.41 (s, 9 H, *o*-C(CH₃)₃), 3.64 (breit, 2 H, NH₂), 7.41 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, thf-d₈, 300.13 MHz): 1.25 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.43 (s, 9 H, *o*-C(CH₃)₃), 4.09 (broad, 2 H, NH₂), 7.14 (s, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H} NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 30.6 (s, *o*-C(CH₃)₃), 32.0 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.9 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.2 (s, *o*-C(CH₃)₃), 122.3 (s, arom. *m*-C), 134.2 (s, arom. *o*-C), 139.6 (s, arom. *p*-C), 141.7 (s, arom. *ipso*-C); (298.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 30.8 (s, *o*-C(CH₃)₃), 32.4 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.0 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.2 (*o*-C(CH₃)₃), 122.2 (s, arom. *m*-C), 134.2 (s, arom. *o*-C), 139.7 (s, arom. *p*-C), 141.9 (s, arom. *ipso*-C). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): ν = 3510 (w), 3441 (w), 3113 (w), 3092 (w), 2957 (s), 2906 (m), 2870 (m), 1618 (m), 1601 (m), 1475 (m), 1462 (m), 1433 (s), 1394 (m), 1360 (s), 1290 (m), 1271 (m), 1236 (s), 1194 (m), 1146 (w), 1122 (w), 1086 (w), 1072 (w), 957 (w), 933 (w), 920 (w), 878 (s), 825 (w), 806 (w), 770 (m), 716 (w), 642 (m), 615 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 10 Scans): ν = 3444 (2), 3113 (1), 3093 (1), 2966 (7), 2928 (6), 2908 (6), 2785 (1), 2776 (1), 2727 (1), 2709 (2), 1618 (3), 1602 (3), 1574 (1), 1464 (3), 1452 (4), 1398 (1), 1291 (3), 1266 (2), 1236 (2), 1202 (4), 1147 (3), 1124 (1), 1031 (1), 1003 (1), 934 (4), 923 (5), 895 (1), 826 (10), 809 (2), 771 (1), 752 (1), 723 (1), 643 (1), 623 (1), 567 (6), 543 (2), 513 (2), 472 (1), 453 (1), 433 (1), 388 (1), 343 (2), 321 (2), 290 (2), 253 (4).

5.3.4 Darstellung von Mes*N(SiMe₃)H

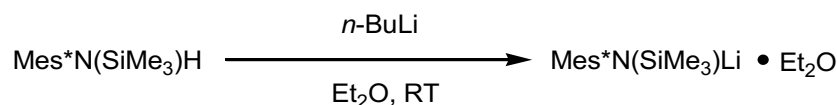


Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[17] Es werden 2.616 g (10.00 mmol) Mes**NH*₂ in 20 ml THF gelöst und bei 0 °C langsam 5 ml (12.50 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Die gelbliche Suspension wird für ca. 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden bei 0 °C 1.412 g (13.00 mmol) Me₃SiCl zugetropft. Die gelbliche Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, wird der farblose Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert und über eine mit Kieselgur gepackte Fritte filtriert (*Achtung: Filtrationen ohne Kieselgur haben immer zu einem trüben, LiCl-haltigen Filtrat geführt!*). Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der farblose Feststoff für 1 h im HV getrocknet. Ausbeute: 3.147 g (9.43 mmol, 94.3%).

Smp.: 92 °C. **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.16 (s, ²*J*{¹H-²⁹Si} = 6.4 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.28 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.46 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 2.14 (breit, 1 H, **NH**), 7.29 (s, 2 H, arom. **CH**); (298.2 K, THF-*d*₈, 300.13 MHz): 0.14 (s, ²*J*{¹H-²⁹Si} = 6.4 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.28 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.47 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 2.50 (breit, 1 H, **NH**), 7.30 (s, 2 H, arom. **CH**). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 2.6 (s, Si(CH₃)₃), 31.8 (s, *p*-C(CH₃)₃), 32.8 (s, *o*-C(CH₃)₃), 35.0 (s, *p*-C(CH₃)₃), 37.0 (s, *o*-C(CH₃)₃), 123.0 (s, arom. **CH**), 140.7 (s, arom. **C**), 145.0 (s, arom. **C**), 148.2 (s, arom. **C**). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3398 (w), 3012 (w), 2960 (m), 2949 (m), 2902 (m), 2868 (m), 1599 (w), 1556 (w), 1485 (w), 1475 (w), 1462 (w), 1427 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1323 (m), 1290 (w), 1250 (s), 1228 (s), 1200 (m), 1146 (w), 1119 (m), 1022 (w), 928 (w), 916 (m), 889 (s), 833 (s), 748 (m), 696 (m), 667 (m), 644 (m), 604 (w), 548 (w). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 10 Scans, cm⁻¹): ν = 3399 (2), 3019 (1), 2951 (7), 2902 (10), 2775 (1), 2707 (1), 1601 (6), 1463 (2), 1448 (3), 1430 (1), 1393 (1), 1326 (2), 1292 (2), 1245 (2), 1230 (2), 1200 (3), 1147 (3), 1023 (1), 934 (4), 918 (2), 889 (1), 836 (2), 820 (4), 769 (1), 752 (1), 698 (1), 671 (1), 645 (1), 603 (10), 571 (4), 549 (1), 514 (1), 482 (3), 425 (1), 371 (1), 354 (1), 259 (4), 213 (1).

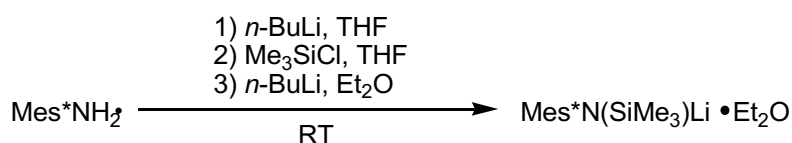
5.3.5 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$

a)



Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[17] Zu 1.668 g (5.00 mmol) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ in 30 ml Et_2O werden bei Raumtemperatur 2.1 ml (5.25 mmol) einer 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung zugetropft. Die gelbe Reaktionslösung wird für 15 min gerührt, der Rührfisch anschließend entfernt und die Lösung auf ca. 10 ml konzentriert (Die Lösung wird auch dann weiter konzentriert, wenn sich bereits Kristalle bilden.). Es werden zwei Fraktionen an gut ausgebildeten, farblosen Kristallen erhalten, die mit jeweils 2 ml $n\text{-Hexan}$ gewaschen werden. Die Waschlösungen werden verworfen und die Kristalle 1 h im HV mit Unterstützung eines warmen Wasserbades getrocknet (Kristalle verwittern stark; bei kürzeren Trocknungszeiten wird eine Mischung aus dem Mono- und dem Dietherat erhalten; der Ether-Gehalt wird mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt). Ausbeute: 1.657 g (4.01 mmol, 80.4%).

b)

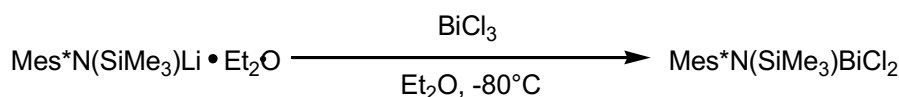


Es werden 2.615 g (10.00 mmol) Mes^*NH_2 in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur werden 4.2 ml (10.50 mmol) 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung zugetropft. Nach 10 min rühren werden 1.304 g (12.00 mmol) Me_3SiCl zugetropft. Die Lösung wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt, sowie für 1 h getrocknet. Der farblose Feststoff wird mit 20 ml $n\text{-Hexan}$ extrahiert und über eine mit Kieselgur gepackte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat entfernt und der zurückbleibende farblose Feststoff in 20 ml Et_2O aufgenommen. Es werden bei Raumtemperatur unter Rühren 4.2 ml (10.50 mmol) einer 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung zugetropft. Nach ca. 10 min wird der Rührfisch entfernt und die klare Lösung auf ca. 10 ml konzentriert (Die Lösung wird auch dann weiter konzentriert, wenn sich bereits Kristalle bilden.). Man erhält durch fraktionierte Kristallisation und Aufarbeitung wie unter a) 3.371 g (8.15 mmol, 81.5%) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als farblosen Feststoff.

$\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ist hochreaktiv und schon kurzzeitiger Kontakt mit Luft und Wasser führt zu Zersetzung (Bildung eines gelb-braunen bis schwarzen Belages).

Smp.: 287 °C (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: C 72.58 (72.611), H 11.70 (9.926), N 3.39 (3.172). **¹H-NMR** (300.0 K, THF-d₈, 500.13 MHz): 0.09 (s, ²*J*{¹H-²⁹Si} = 6.0 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.12 (t, ³*J*{¹H-¹H} = 6.9 Hz, 4.5 H, 0.75 (CH₃CH₂)₂O), 1.22 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.49 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 3.39 (q, ³*J*{¹H-¹H} = 6.9 Hz, 3 H, 0.75 (CH₃CH₂)₂O), 7.13 (s, 2 H, arom. CH). **⁷Li-NMR** (300.0 K, THF-d₈, 194.37 MHz): -0.27 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, THF-d₈, 75.48 MHz): 6.3 (s, Si(CH₃)₃), 15.8 (s, (CH₃CH₂)₂O), 31.8 (s, *o*-C(CH₃)₃), 32.6 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.0 (s, *p*-C(CH₃)₃), 37.5 (s, *o*-C(CH₃)₃), 66.5 (s, (CH₃CH₂)₂O), 122.4 (s, arom. CH), 134.2 (s, arom. C), 143.7 (s, arom. C), 156.4 (s, arom. C). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 20 Scans, cm⁻¹): ν = 3100 (1), 3041 (1), 2963 (6), 2933 (7), 2898 (7), 2825 (1), 2704 (1), 1601 (10), 1524 (1), 1492 (1), 1465 (3), 1450 (3), 1407 (2), 1380 (2), 1354 (1), 1314 (3), 1285 (4), 1249 (1), 1242 (1), 1209 (3), 1199 (2), 1186 (1), 1156 (2), 1115 (1), 1026 (1), 1020 (1), 977 (1), 921 (2), 906 (1), 831 (2), 821 (3), 798 (1), 769 (1), 748 (1), 660 (1), 644 (3), 619 (1), 563 (8), 544 (1), 501 (1), 480 (3), 435 (2), 409 (1), 392 (1), 376 (1), 363 (1), 323 (2), 261 (3), 220 (1).

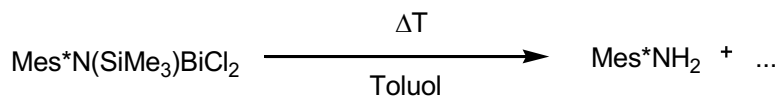
5.3.6 Darstellung von Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ (**1**)



Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[17] Eine Lösung von 0.827 g (2.00 mmol) Mes*N(SiMe₃)Li • Et₂O in 8 ml Et₂O wird bei -80 °C zu einer Suspension von 0.662 g (2.10 mmol) BiCl₃ in 10 ml Et₂O zugetropft. Die entstandene schwarze Suspension wird über 45 min langsam auf -35 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und bei 5 °C über 12 h gelagert. Man erhält 0.435 g (0.71 mmol, 35.5%) Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ (**1**) als gelbe Kristalle.

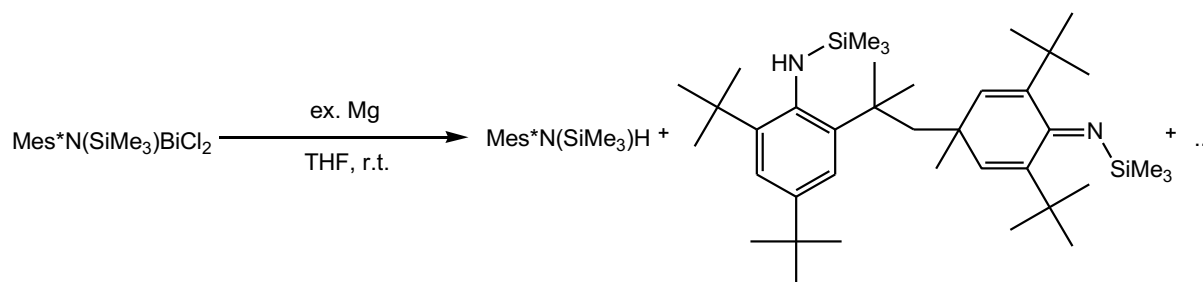
Smp.: 89 °C (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: 41.18 (40.74), 6.25 (6.03), 2.29 (2.15). **¹H-NMR** (300.0 K, CD₂Cl₂, 250.13 MHz): 0.44 (s, ²*J*(¹H-²⁹Si) = 6.3 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.30 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.54 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 7.57 (s, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (300.0 K, CD₂Cl₂, 75.46 MHz): 6.9 (s, Si(CH₃)₃), 31.7 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.9 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.9 (*o*-C(CH₃)₃), 38.6 (*o*-C(CH₃)₃), 126.0 (s, arom. C), 149.1 (s, arom. C), 152.4 (s, arom. C), eine Resonanz nicht beobachtet. **²⁹Si-INEPT-NMR** (300.0 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): 17.7 (m). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 2951 (m), 2906 (w), 2867 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1478 (w), 1457 (w), 1434 (w), 1393 (w), 1361 (m), 1351 (w), 1287 (w), 1268 (w), 1256 (m), 1248 (m), 1238 (m), 1219 (w), 1211 (w), 1199 (w), 1175 (m), 1144 (w), 1108 (m), 1051 (w), 1024 (w), 918 (w), 877 (s), 835 (s), 793 (m), 760 (m), 751 (m), 698 (w), 664 (m), 642 (m), 625 (m), 565 (w), 541 (w). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 10 Scans, cm⁻¹): 2964 (2), 2952 (2), 2935 (2), 2902 (2), 2861 (1), 1597 (3), 1470 (1), 1448 (1), 1400 (1), 1386 (1), 1367 (1), 1358 (1), 1283 (1), 1238 (1), 1173 (3), 1142 (3), 1107 (1), 820 (1), 793 (2), 695 (1), 640 (2), 622 (1), 568 (1), 539 (1), 452 (1), 408 (1), 284 (10), 260 (4).

5.3.7 Erhitzen von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) in Toluol



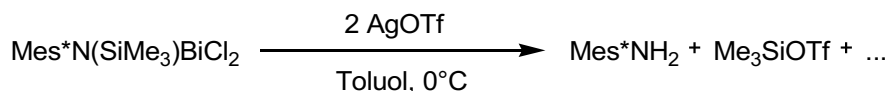
0.030 g (0.05 mmol) **1** werden in 2 ml Toluol gelöst, entgast und unter Rühren im HV auf +85 °C erwärmt. Ab +82 °C beginnt ein farbloser Feststoff aus der bis dahin klaren gelben Lösung auszufallen. Die Lösung entfärbt sich und ist nach 30 min bei +85 °C nur noch leicht Sekt-farben. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum wird als Hauptspezies Mes^*NH_2 nachgewiesen.

5.3.8 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit elementarem Magnesium



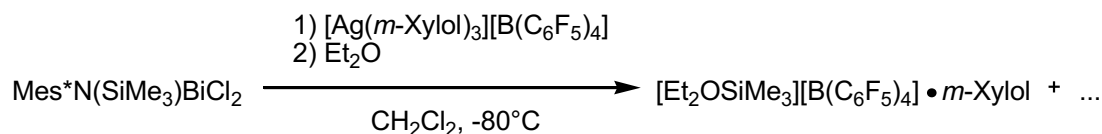
In einen Kolben werden 0.123 g (0.20 mmol) **1** und 0.045 g (1.85 mmol) Magnesium zusammen eingewogen. Die Reaktionsmischung wird in 1 ml THF gelöst/suspendiert und für 6.5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit 2 ml *n*-Hexan extrahiert sowie filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Es bilden sich $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ und das bereits bekannte C-C-Kupplungsprodukt (**2**) im Verhältnis von etwa 2:1.

5.3.9 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit Silbertriäthylsilyl (AgOTf)



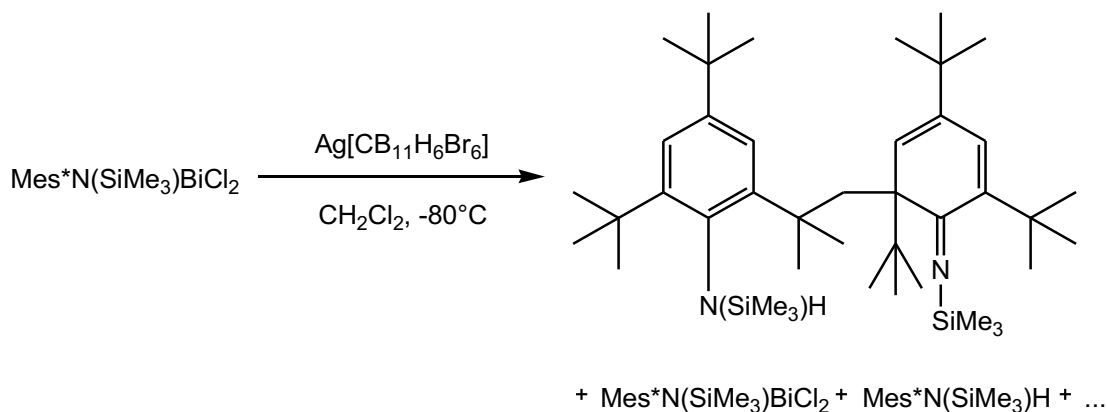
Es werden 0.435 g (0.71 mmol) **1** in 5 ml Toluol gelöst und bei 0 °C zu einer Lösung von 0.385 g (1.50 mmol) AgOTf in 5 ml Toluol getropft. Die rot-braune Suspension wird für 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im HV entfernt und der dunkle Rückstand mittels ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Als Hauptspezies konnten Mes^*NH_2 und Me_3SiOTf identifiziert werden.

5.3.10 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit $[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$



Zu einer Lösung von 0.061 g (0.10 mmol) **1** in 0.5 ml CH_2Cl_2 werden bei -80°C eine Lösung von 0.111 g (0.10 mmol) $[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 0.5 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird auf 0°C erwärmt und für 1 h zwischen -5°C und 0°C gerührt. Nach einer Filtration bei -80°C wird das Lösungsmittel im HV bei 0°C entfernt. Kristallisationsversuche aus Dichlormethan bei -80°C (mit und ohne Übersichtung mit *n*-Pentan) und aus Fluorbenzol bei -40°C führen lediglich zu einem roten, viskosen Öl. Umkristallisation des roten Rückstands aus Et_2O bei 5°C führt zur Ausbildung farbloser Kristallnadeln, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als $[\text{Et}_2\text{OSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot m\text{-Xylol}$ identifiziert wurden.

5.3.11 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$

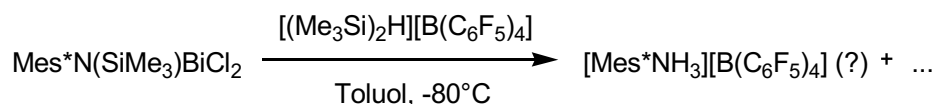


In 2 ml CH_2Cl_2 werden 0.150 g (0.24 mmol) **1** gelöst und auf -80°C gekühlt. Es werden dann 0.177 g (0.24 mmol) $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ als Feststoff zugegeben. Die gelb-braune Suspension wird für 3.5 h im Kältebad bei -80°C und im Dunkeln gerührt und anschließend bei -80°C filtriert. Das klare, orange Filtrat wird bei ca. -40°C konzentriert und über 48 h bei -80°C gelagert. Man erhält einige wenige gelbe Kristalle vom C-C-Kupplungsprodukt **3** neben nicht reagiertem **1** und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (über ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen).

Raman (633 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 10 Scans, cm^{-1}): 3074 (1), 2952 (3), 2902 (5), 2775 (1), 2708 (1), 1667 (3), 1599 (1), 1572 (10), 1463 (1), 1447 (1), 1392 (1), 1368 (2), 1336 (2), 1264 (1), 1254 (1), 1244 (1), 1217 (1), 1200 (1), 1143 (1), 1119 (1), 1066 (1), 1025 (1), 971 (1), 922 (2), 897 (1), 886 (1), 865 (1), 844 (1), 818 (1), 784 (1), 748 (1), 699 (1), 668 (1),

642 (3), 595 (1), 567 (1), 550 (1), 540 (1), 504 (1), 477 (1), 458 (1), 428 (1), 310 (1), 282 (1), 266 (1), 207 (1), 185 (1), 129 (2), 114 (1).

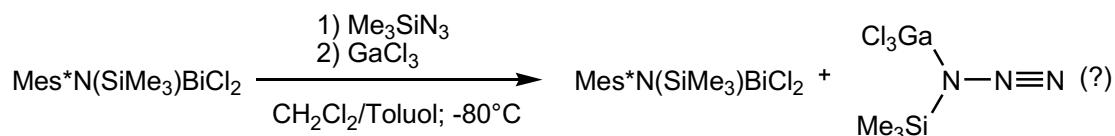
5.3.12 Reaktion von Mes*N(SiMe₃)BiCl₂ (**1**) mit [(Me₃Si)₂H][B(C₆F₅)₄]



0.041 g (0.05 mmol) [(Me₃Si)₂H][B(C₆F₅)₄] werden in 1 ml Toluol gelöst und entgast. Bei –80 °C werden 0.031 g (0.05 mmol) **1** in 0.5 ml Toluol schnell zugetropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von etwa 5 min dunkelrot und beim Erwärmen auf –40 °C beginnt sich ein rotes Öl zu bilden (Zwei-Phasen-System). Der Rührfisch wird entfernt und die Lösung auf –80 °C gekühlt und bei dieser Temperatur für 2 h gelagert. Die obere, orange Phase wird per Spritze entfernt (enthält **1**, über ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen). Kristallisationsversuche aus CH₂Cl₂ (–80 °C; –80 °C/*n*-Pentan-Überschichtet) und Fluorbenzol (–40 °C; –80 °C/*n*-Pentan-Überschichtet) führen lediglich zur Bildung eines roten, viskosen Öls. Die *n*-Pentan-Überstände werden jeweils abgetrennt und verworfen. Es werden 0.5 ml Acetonitril zum roten Öl gegeben, was zur Bildung einer schwarzen Suspension führt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und mit ca. 0.5 ml *n*-Hexan versetzt. Es bildet sich ein Zwei-Phasen-System. Die *n*-Hexan-Waschphase wird per Spritze entfernt und verworfen (enthält **1**, über Zellbestimmung und ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen). Von der Acetonitril-Phase wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der entstandene farblose Schaum in 2 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung filtriert (F4). Eine Kristallisation aus CH₂Cl₂ und Aceton (an Luft) gelingt nicht. NMR- und IR-Daten deuten auf eine Verbindung wie [Mes*NH₃][B(C₆F₅)₄] hin.

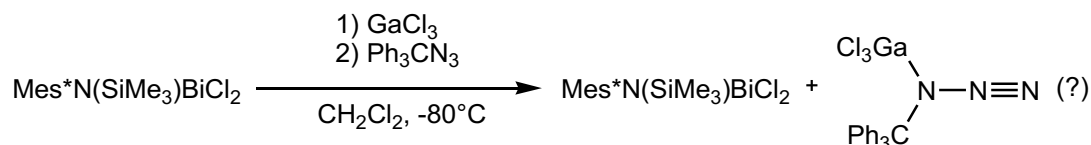
¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.34 (s, 10 H), 1.53 (s, 17 H), 2.17 (breit, 6 H, NH(?)) 5.33 (s, 7 H, CH₂Cl₂), 7.55 (s, 2 H, arom. CH). **¹¹B-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): –16.7 (s). **¹⁹F{¹H}-NMR** (298.3 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): –167.3 (m), –163.3 (t, ³J{¹⁹F-¹⁹F} = 20.4 Hz, *o*-F), –133.1 (m). **IR** (ATR-IR, 32-Scans, cm^{–1}): ν = 3682 (w), 3604 (w), 3313 (w), 3279 (w), 2966 (w), 2877 (w), 1645 (w), 1614 (w), 1599 (w), 1558 (w), 1514 (m), 1458 (s), 1416 (w), 1373 (m), 1300 (w), 1273 (m), 1244 (w), 1200 (w), 1180 (w), 1082 (s), 1030 (m), 974 (s), 885 (m), 796 (m), 773 (s), 756 (s), 727 (m), 683 (s), 661 (s), 609 (m), 604 (m), 573 (m), 555 (m).

5.3.13 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit Me_3SiN_3 und GaCl_3



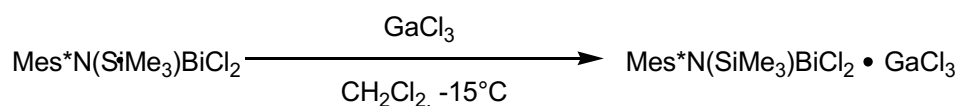
Bei -80°C werden zu einer Lösung von 0.069 g (0.11 mmol) **1** in 2 ml CH_2Cl_2 und einem Tropfen Toluol 0.052 g (0.45 mmol) Me_3SiN_3 getropft. Anschließend werden bei dieser Temperatur noch eine Lösung von 0.020 g (0.11 mmol) GaCl_3 in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h im Kältebad gerührt und dabei langsam auf ca. -35°C erwärmt. Die Lösung wird auf ca. 1 ml konzentriert und für 48 h bei -80°C gelagert. Es entstehen Kristalle des Toluol-Solvates von **1**. Über ^1H -NMR-Spektroskopie kann **1** auch als Hauptspezies in der Lösung identifiziert werden.

5.3.14 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit GaCl_3 und $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{N}_3$



In 1 ml CH_2Cl_2 werden 0.123 g (0.20 mmol) **1** gelöst und auf -80°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.037 g (0.21 mmol) GaCl_3 in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die nun rote Reaktionslösung wird für 5 min bei -80°C gerührt und dann werden bei dieser Temperatur 0.060 g (0.21 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{N}_3$ in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nachdem die Lösung für 40 min im Kältebad gerührt wurde (-25°C), wird die Lösung bei -80°C filtriert (F4) und konzentriert. Nach drei Tagen bilden sich gelbe Kristalle eines Dichlormethan-Solvates vom Ausgangsstoff **1**.

5.3.15 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**4**)

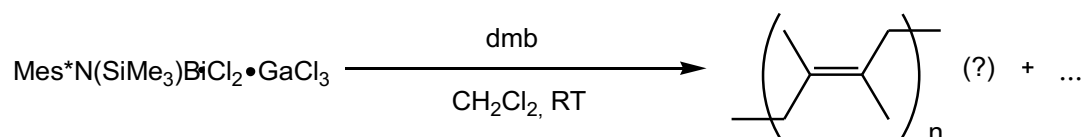


Zu einer gerührten Lösung von 0.613 g (1.00 mmol) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ in 2 ml CH_2Cl_2 werden 0.176 g (1.00 mmol) GaCl_3 in 1 ml CH_2Cl_2 bei -15°C zugetropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 20 min gerührt und anschließend auf ca. $\frac{1}{3}$ des Volumens konzentriert. Nach ca. 12 h bei -80°C entstehen für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Der rote Feststoff wird 2x mit 1 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute: 0.708 g (0.90 mmol, 90%).

Nach 30 min trocknen im HV (beginnend bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann auf RT) ist noch immer $\frac{1}{2}$ Äquivalent CH_2Cl_2 vorhanden (s. ^1H -NMR und Elementaranalyse). **4** zersetzt sich auch gelagert als Feststoff bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln nach etwa 3 Wochen fast vollständig.

Smp.: $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). **CHN** (mit $\frac{1}{2}$ Dichlormethan) ber. (gef.) in %: C 31.07 (30.934), H 4.73 (4.193), N 1.69 (1.763). **^1H -NMR** (300.0 K, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): 0.56 (s, 9 H, $^2J\{^1\text{H}-^{29}\text{Si}\} = 6.3\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 5.33 (s, 1 H, $\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$) 7.92 (s, 2 H, arom. **CH**). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300.0 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 5.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 33.2 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 132.0 (s, arom. **C**), 134.3 (breit, arom. **C**), 155.3 (s, arom. **C**). (Ein arom. C-Signal wird nicht beobachtet) **^{29}Si -INEPT-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): 11.1 (m). **IR** (ATR, 16 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3043$ (w), 2957 (m), 2910 (w), 2870 (w), 1607 (w), 1522 (w), 1477 (sh), 1466 (m), 1427 (m), 1398 (m), 1367 (m), 1259 (s), 1246 (sh), 1202 (m), 1182 (w), 1107 (m), 1051 (w), 1028 (w), 912 (w), 906 (w), 883 (m), 845 (s), 833 (s), 802 (m), 777 (m), 754 (s), 739 (m), 712 (m), 687 (m), 646 (s), 627 (m), 615 (m), 550 (s).

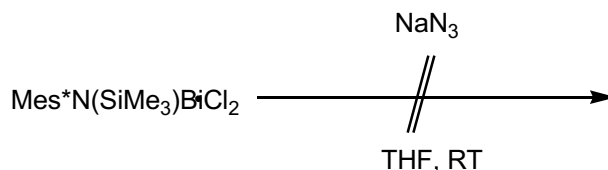
5.3.16 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**4**) mit Dimethylbutadien (Dmb)



Es werden 0.237 g (0.30 mmol) **4** in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur 0.073 g (0.89 mmol) Dimethylbutadien zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert (F4) und konzentriert. Nach 8 h bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsteht ein gummiartiger Feststoff, dessen ATR-IR-Spektrum auf ein Polymer von Dmb hindeutet. Vom Überstand wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und zeigt, dass ein komplexes Gemisch erhalten wird.

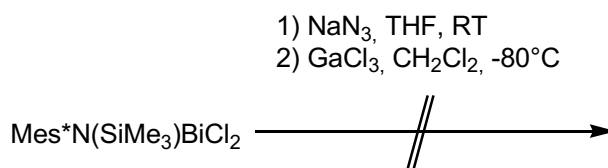
IR (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 2956$ (s), 2922 (s), 2866 (s), 2725 (w), 1599 (w), 1458 (s), 1410 (m), 1369 (s), 1298 (w), 1257 (m), 1248 (m), 1225 (m), 1201 (m), 1151 (m), 1107 (m), 1055 (m), 1041 (m), 1003 (m), 906 (m), 883 (m), 843 (s), 812 (m), 756 (m), 723 (m), 696 (m), 652 (m), 642 (m), 609 (m).

5.3.17 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit NaN_3



0.184 g (0.30 mmol) **1** und 0.020 g (0.30 mmol) NaN_3 werden als Feststoff zusammen eingewogen und anschließend bei Raumtemperatur in 4 ml THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wird, wird der Rückstand mit einer Mischung aus 2 ml Toluol und 1 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. ^1H -NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Rückstands zeigen, dass als Hauptspezies immer noch **1** vorliegt. Nach einem Umkristallisationsversuch aus Toluol kann nur noch $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

5.3.18 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit NaN_3 und GaCl_3

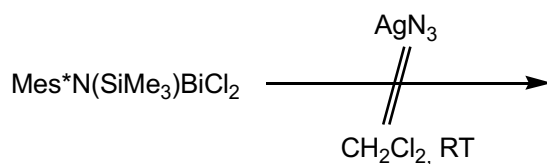


In einem Kolben werden 0.183 g (0.30 mmol) **1** und 0.022 g (0.33 mmol) NaN_3 zusammen eingewogen und in 3 ml THF suspendiert. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der schwarze Rückstand mit einer Mischung aus 3 ml CH_2Cl_2 und 1.5 ml *n*-Hexan extrahiert sowie filtriert (F4). Das Filtrat wird auf -80°C gekühlt und dann eine Lösung von 0.058 g (0.33 mmol) GaCl_3 in 1 ml CH_2Cl_2 zuge tropft. Die entstandene, dunkle Suspension wird für 10 min bei -80°C gerührt und dann bei dieser Temperatur filtriert. Das bräunliche Filtrat wird bei ca. -40°C konzentriert und über Nacht bei -80°C gelagert. Es werden Kristalle eines Dichlormethan-Solvates des Ausgangsstoffes **1** erhalten.

5.3.19 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit AgN_3

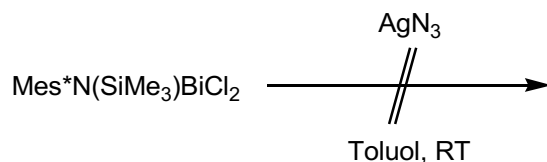
Achtung! AgN_3 ist hochexplosiv, schlag und schockempfindlich! Arbeiten mit AgN_3 sollten nur mit entsprechender Schutzausrüstung durchgeführt werden.

a) in Dichlormethan



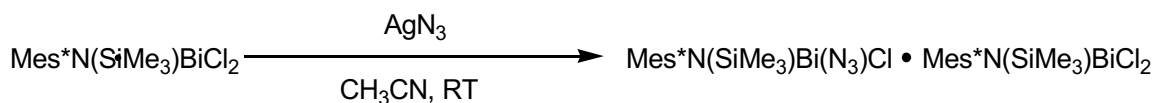
In 2 ml CH_2Cl_2 werden 0.080 g (0.13 mmol) **1** gelöst und bei Raumtemperatur werden 0.023 g (0.15 mmol) AgN_3 als Feststoff in einer Portion zugegeben. Die Suspension wird für 1 h bei RT gerührt und anschließend filtriert (F4). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Es kann Ausgangsstoff **1** als Hauptspezies identifiziert werden.

b) in Toluol



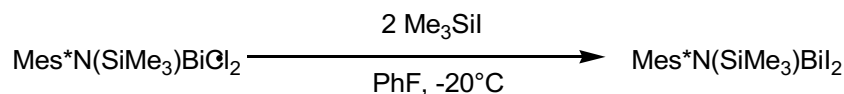
In 2 ml Toluol werden 0.153 g (0.25 mmol) **1** gelöst und bei Raumtemperatur werden 0.038 g (0.25 mmol) AgN_3 als Feststoff in einer Portion zugegeben. Die Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert (F4). Nachdem die Lösung konzentriert wurde, werden nach 5 h bei 5 °C gelbe Kristalle erhalten. Durch eine Zellbestimmung an einem Einkristall und ^1H -NMR-Spektroskopie können die Kristalle als Toluol-Solvat von **1** identifiziert werden.

c) in Acetonitril



Es werden 0.306 g (0.50 mmol) **1** in 3 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur 0.075 g (0.50 mmol) AgN_3 als Feststoff in einer Portion zugegeben. Nach 20 min bei RT wird die Suspension filtriert (F4/Kieselgur) und anschließend noch einmal zentrifugiert. Das Zentrifugat wird konzentriert und es bilden sich nach 1 h bei -24 °C gelbe Mischkristalle von **1** und **5** (ca. 1:1). Eine folgende Umsetzung mit 0.045 g (0.30 mmol) AgN_3 in 2 ml Acetonitril und Kristallisationsversuche aus Fluorbezol und Acetonitril nach mehrfacher Filtration scheitern. Die Lösung eliminiert beständig farblosen Feststoff. Nach einem ^1H -NMR-Spektrum entsteht als Endprodukt eine Mischung aus Mes^*NH_2 und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$.

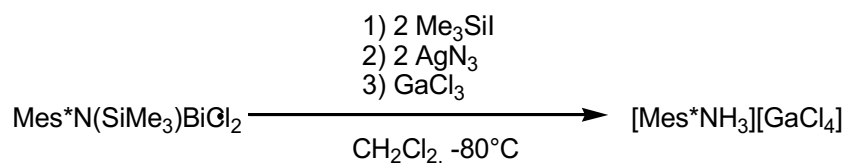
5.3.20 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiI}_2$ (**6**)



Zu 0.181 g (0.30 mmol) **1** in 5 ml Fluorbenzol werden bei -20°C 0.140 g (0.70 mmol) Me_3SiI zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird noch 15 min bei -20°C gerührt und anschließend bei -40°C filtriert. Das Filtrat wird bei -10°C konzentriert und bei -24°C für ca. 8 h gelagert. Man erhält 0.049 g (0.06 mmol, 20.0%) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiI}_2$ (**6**) als dunkelroten, kristallinen Feststoff.

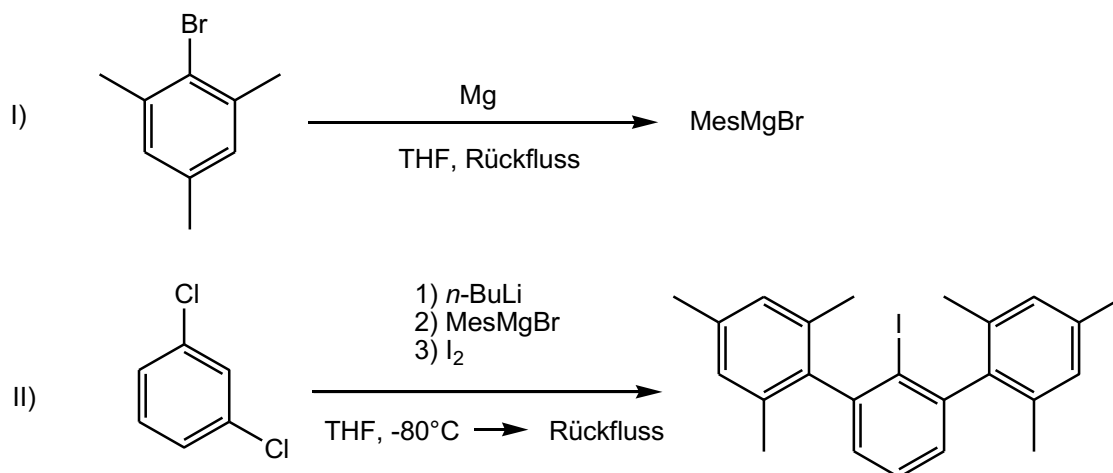
Smp.: 78°C . **CHN** ber. (gef.) in %: C 31.71 (31.830), H 4.82 (4.919), N 1.76 (1.591). **^1H -NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.47 (s, 9 H, $^2J\{\text{H}-^{29}\text{Si}\} = 6.23 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.54 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.55 (s, 2 H, arom. **CH**). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3039$ (w), 3026 (w), 2960 (sh), 2947 (m), 2901 (m), 2862 (m), 1539 (w), 1493 (w), 1475 (m), 1458 (m), 1412 (w), 1392 (m), 1360 (m), 1350 (w), 1284 (w), 1267 (m), 1254 (m), 1236 (m), 1217 (m), 1198 (m), 1175 (m), 1142 (m), 1109 (m), 1065 (w), 1022 (w), 941 (w), 914 (m), 876 (s), 829 (s), 791 (s), 750 (s), 696 (m), 685 (m), 658 (s), 638 (s), 619 (m), 565 (m), 546 (m), 538 (m).

5.3.21 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**1**) mit Me_3SiI , AgN_3 und GaCl_3



Zu einer Lösung von 0.184 g (0.30 mmol) **1** in 2 ml CH_2Cl_2 werden bei -80°C 0.54 ml (0.70 mmol) einer 1.3 M Lösung von Me_3SiI in CH_2Cl_2 getropft. Zur dunkelroten Lösung werden bei -80°C 0.105 g (0.70 mmol) AgN_3 als Feststoff in einer Portion zugegeben. Die Reaktionslösung wird über 2 h auf -10°C erwärmt (ab ca. -15°C wird ein farbloser Feststoff eliminiert). Nach einer Filtration (F4) bei -80°C werden bei dieser Temperatur 0.062 g (0.35 mmol) GaCl_3 in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die dunkle Reaktionslösung wird auf ca. -40°C erwärmt und konzentriert. Nach ca. 8 h bei -80°C wachsen farblose Kristalle von $[\text{Mes}^*\text{NH}_3][\text{GaCl}_4]$ aus einem roten Öl. Die Zusammensetzung des Öls konnte nicht geklärt werden.

5.3.22 Darstellung von TerI



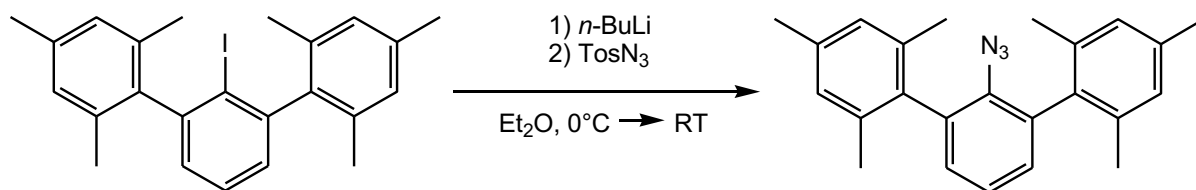
Es wurde eine bereits in der Literatur beschriebene Vorschrift angewendet.^[119] Es werden 6.081 g (0.25 mol) elementares Magnesium in 150 ml THF gerührt und bei Raumtemperatur langsam 45.800 g (0.23 mol) 1-Bromo-2,4,6-Trimethylbenzol (MesBr) zugetropft. Die nach vollständiger Zugabe braune, klare Lösung wird noch für 2 h gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Parallel zur Synthese des Grignards werden 14.700 g (0.10 mol) 1,3-Dichlorbenzol in 200 ml THF gelöst und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden 40 ml (0.10 mol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugetropft und die resultierende Reaktionslösung für 1.5 h permanent bei unter $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die Lösung des im ersten Teil synthetisierten Grignards langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über ca. 12 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 2 h gekocht. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, werden 41.500 g (0.16 mol) elementares Iod portionsweise als Feststoff zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden 15.30 g (0.12 mol) Na_2SO_3 in 200 ml dest. Wasser zugetropft.

Die organische Phase wird von der wässrigen getrennt und mit 150 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden drei Mal mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Anschluss das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Bei 10^{-3} mbar und $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden flüchtige Verunreinigungen abdestilliert. Der leicht bräunliche Rückstand wird gemörsert und mit 200 ml EtOH ausgekocht. Der Feststoff wird abfiltriert und mit ca. 200 ml EtOH fast farblos gewaschen. Nach dem Trocknen im HV erhält man 25.600 g (58.10 mmol, 59.3%) TerI.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 1.96 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.33 (s, 6 H, *p*- CH_3), 6.95 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 7.06 (d, 2 H, $^3J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}\} = 7.6\text{ Hz}$, *m*-CH), 7.48 (t, 1 H, $^3J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}\} = 7.6\text{ Hz}$, *p*-CH).

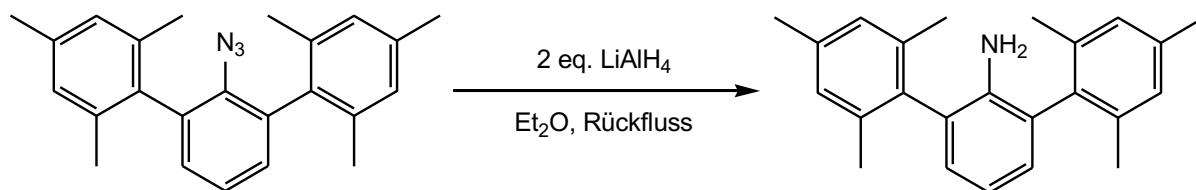
5.3.23 Darstellung von TerN₃



Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[119] In 400 ml Et₂O werden 25.600 g (58.10 mmol) TerI suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 24 ml (60.00 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan getropft. Die nun klare, gelbe Lösung wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend werden 12.230 g (62.00 mmol) *para*-Toluolsulfonylazid (TosN₃) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1.5 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 200 ml einer 0.05 M wässrigen NaOH-Lösung abgebrochen und die org. von der wässrigen Phase getrennt. Die org. Phase wird mit 200 ml der wässrigen 0.05 M NaOH-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden drei Mal mit je 100 ml Et₂O extrahiert und die gesammelten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die etherische Lösung wird auf ca. 150 ml konzentriert. Bei 5 °C entsteht nach ca. 3 h eine erste Fraktion Kristalle. Der Überstand wird abgetrennt und für 6 h bei –40 °C gelagert, wodurch eine zweite Fraktion an Kristallen gewonnen wird. Die vereinigten Fraktionen werden für 10 min Ausbeute: 18.500 g (52.00 mmol, 89.6%).

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 2.04 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.32 (s, 6 H, *p*-CH₃), 6.95 (s, 4 H, C₆H₂(CH₃)₃), 7.05 (d, 2 H, ³*J*{¹H-¹H} = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.28 (t, 1 H, ³*J*{¹H-¹H} = 7.6 Hz, *p*-CH).

5.3.24 Darstellung von TerNH₂

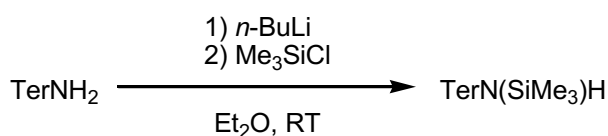


Die Synthese folgt einer Literaturvorschrift.^[119] 18.500g (52.00 mmol) TerN₃ und 3.950 g (104.00 mmol) LiAlH₄ werden als Feststoffe zusammengegeben und bei 0 °C in 300 ml Et₂O suspendiert. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 15 min gerührt. Anschließend wird die Suspension für 2 h gekocht (Gasentwicklung ist dann beendet). Zur Reaktionsmischung werden erst 50 ml nicht getrockneter Diethylether gegeben und dann 100 ml dest. Wasser zugetropft. Es entsteht ein Feststoff. Die org. Phase wird von der wässrigen Phase und dem gebildeten Feststoff getrennt und mit 200 ml dest. Wasser gewaschen. Der Feststoff wird zwei Mal mit einer Mischung aus 100 ml Et₂O und 50 ml *n*-Hexan extrahiert und mit der ersten organischen Phase vereinigt. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und zwei Mal mit 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO₄

getrocknet und auf ca. 150 ml konzentriert. Lagerung der Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 8 h resultiert in der Ausbildung von farblosen Kristallen. Aus dem Überstand wird durch Konzentration auf 50 ml und erneute Lagerung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 3 h eine zweite Fraktion erhalten. Nach dem Trocknen der vereinigten Produktfraktionen für 30 min im HV erhält man 15.530 g (47.10 mmol, 90.6%) TerNH_2 .

^1H -NMR (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 2.03 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.31 (s, 6 H, *p*- CH_3), 3.14 (breit, 2 H, NH_2), 6.82 – 6.90 (m, 3 H, arom. CH), 6.97 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 10 s, 20 Scans, cm^{-1}) $\nu = 3383$ (1), 3058 (1), 3020 (3), 2973 (2), 2918 (7), 2857 (2), 2733 (1), 1612 (3), 1580 (1), 1487 (1), 1453 (1), 1439 (1), 1405 (1), 1379 (2), 1304 (7), 1287 (1), 1260 (1), 1242 (1), 1218 (1), 1187 (1), 1164 (1), 1075 (1), 1026 (1), 1007 (3), 946 (1), 908 (1), 875 (1), 847 (1), 835 (1), 745 (1), 631 (5), 577 (10), 568 (4), 556 (1), 543 (1), 521 (3), 512 (1), 494 (1), 394 (1), 331 (1), 276 (2), 226 (1), 210 (2).

5.3.25 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$

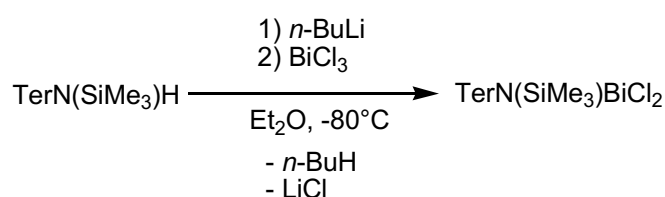


Die Synthese ist an eine Literaturvorschrift angelehnt.^[124] In 30 ml Et_2O werden 3.270 g (9.90 mmol) TerNH_2 gelöst und 4 ml (10 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 1 h rühren bei RT werden 1.080 g (9.90 mmol) Me_3SiCl bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende, gelbliche Feststoff wird 10 min im HV getrocknet, 2x mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert und über Kieselgur filtriert. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man 2.478 g (6.17 mmol, 62.3 %) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ als farblosen Feststoff.

Smp. $133\text{ }^{\circ}\text{C}$. **CHN** ber. (gef.) in %: C 80.74 (81.715), H 8.78 (8.986), N 3.49 (3.276). **^1H -NMR** (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): -0.34 (s, 9 H, $^2J\{^1\text{H}-^{29}\text{Si}\} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.20 (s, 6 H, *p*- CH_3), 2.21 (s, 12 H, *o*- CH_3), 3.24 (breit, 1 H, NH), 6.88 – 6.99 (m, 7 H, arom. CH); (298.2, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.52 (s, 9 H, $^2J\{^1\text{H}-^{29}\text{Si}\} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.07 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.31 (s, 6 H, *p*- CH_3), 2.95 (breit, 1 H, NH), 6.88 (m, 3 H, arom. CH), 6.94 (s, 4 H, Mes CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 0.5 (s, $^1J\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\} = 57\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.9 (s, *o*- CH_3), 21.3 (s, *p*- CH_3), 119.6 (s, arom. CH), 129.0 (s, arom. CH), 130.2 (s, arom. CH), 131.5 (arom. C), 137.3 (s, arom. C), 137.3 (s, arom. C), 137.6 (s, arom. C), 144.0 (s, arom. C). **^{29}Si -INEPT-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): 3.4 (m). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3334$ (w), 3026 (w), 2951 (w), 2918 (w), 2856 (w), 2733 (w), 1610 (w), 1585 (w), 1570 (w), 1485 (w), 1423 (s), 1387 (m), 1377 (m), 1304 (w), 1284 (w), 1265 (m), 1252 (s), 1230 (m), 1180 (w), 1161 (w), 1093 (w), 1080 (m), 1030 (w), 1012 (m), 1005 (m), 962 (w), 945 (w), 901 (s), 835 (s), 806 (s), 787 (s), 768 (s), 756 (s), 742 (s), 721 (m), 690 (m), 650 (m), 623 (s), 594 (m), 579 (m), 567 (m), 557 (m), 546 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 10 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3337$ (1), 3081 (1), 3050 (2), 3009 (3), 2952

(3), 2920 (6), 2897 (4), 2858 (2), 2734 (1), 1612 (4), 1585 (4), 1487 (1), 1439 (2), 1380 (4), 1302 (10), 1285 (4), 1267 (1), 1244 (1), 1231 (2), 1181 (2), 1165 (2), 1160 (1), 1125 (1), 1109 (1), 1081 (4), 1031 (1), 1005 (2), 962 (1), 948 (1), 884 (1), 855 (1), 789 (1), 757 (1), 742 (1), 720 (1), 693 (1), 650 (1), 624 (4), 594 (1), 579 (8), 559 (5), 549 (2), 522 (2), 515 (2), 506 (1), 492 (2), 484 (2), 472 (1), 412 (1), 366 (3), 339 (1), 284 (2), 235 (4).

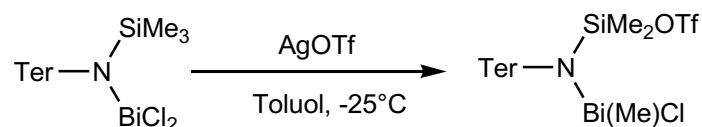
5.3.24 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (7)



Die Synthese wird nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[17] In 20 ml Et_2O werden 1.205 g (3.00 mmol) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 1.26 ml (3.15 mmol) einer 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung zugetropft. Nach 10 min wird die Lösung zu einer Suspension von 1.041 g (3.30 mmol) BiCl_3 in 40 ml Et_2O bei -80°C zugetropft. Nach ca. 30 min bei -80°C wird die Reaktionslösung auf RT erwärmt, das Lösungsmittel im HV entfernt und der zurückbleibende, schmutzig-braune Feststoff mit einer Mischung aus 16 ml CH_2Cl_2 und 4 ml $n\text{-Hexan}$ extrahiert und über Kieselgur filtriert. Die klare, orange Lösung wird konzentriert und fraktioniert kristallisiert. Man erhält 0.706 g (1.04 mmol, 34.6%) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ als Dichlormethan-Solvat. (Nach 1 h trocknen im HV bleiben noch 0.8 Äquivalente CH_2Cl_2 zurück; s. CHN u. ^1H -NMR)

7 · 0.8 CH_2Cl_2) **Smp.:** 155°C (Zers.). **CHN** (mit 0.8 CH_2Cl_2) ber. (gef.) in %: C 44.61 (44.94), H 4.76 (4.76), N 1.87 (2.04). **^1H -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): 0.10 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.15 (s, 6 H, CH_3), 2.19 (s, 6 H, CH_3), 2.21 (s, 6 H, CH_3), 4.28 (s, 1.6 H, 0.8 CH_2Cl_2), 6.73 (m, 1 H, $p\text{-CH}$), 6.80 (s, 2 H, Mes-CH), 6.85 (s, 2 H, Mes-CH), 6.95 (m, 2 H, $m\text{-CH}$); (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.15 (s, 9 H, $^2J\{^1\text{H-}^{29}\text{Si}\} = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.23 (s, 6 H, CH_3), 2.26 (s, 6 H, CH_3), 2.36 (s, 6 H, CH_3), 7.02 (m, 7 H, arom. CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 75.5 MHz): 5.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.4 (s, CH_3), 22.5 (s, CH_3), 23.1 (s, CH_3), 53.7 (s, CH_2Cl_2), 123.1 (s, arom. C), 130.0 (s, arom. C), 130.6 (s, arom. C), 132.7 (s, arom. C), 136.1 (s, arom. C), 138.7 (s, arom. C), 139.0 (s, arom. C), 139.7 (s, arom. C), 140.3 (s, arom. C), 148.9 (s, arom. C). **^{29}Si -INEPT-NMR** (299.4 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): 13.5 (m). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3049$ (w), 2997 (w), 2964 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2735 (w), 1605 (w), 1583 (w), 1570 (w), 1552 (w), 1481 (w), 1446 (m), 1390 (s), 1298 (w), 1284 (w), 1261 (m), 1246 (s), 1205 (s), 1186 (m), 1163 (m), 1097 (m), 1086 (m), 1032 (m), 1018 (m), 1003 (m), 966 (w), 947 (w), 916 (m), 891 (s), 831 (s), 814 (s), 785 (s), 768 (s), 737 (s), 717 (s), 704 (s), 648 (s), 625 (s), 592 (s), 571 (s), 555 (s), 548 (s), 530 (s).

5.3.25 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{OTf})\text{Bi}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (**8**)

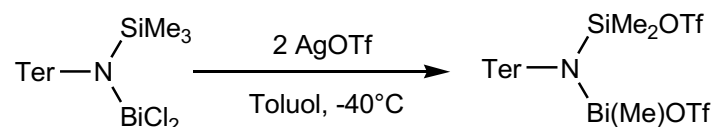


Es werden 0.200 g (0.28 mmol) **7** in 2 ml Toluol gelöst und auf -25°C gekühlt. Dann werden 0.072 g (0.28 mmol) AgOTf in 1 ml Toluol zugetropft. Die rote Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 1.5 h gerührt. Nach einer Filtration (F4), wird vom klaren, gelben Filtrat das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand aus einer konzentrierten Benzollösung bei Raumtemperatur kristallisiert. Man erhält nach waschen mit ca. 0.2 ml *n*-Hexan 0.152 g (0.19 mmol, 68.4%) vom Methyl-Triflat-Austauschprodukt $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{OTf})\text{Bi}(\text{Me})\text{Cl}$ **8** als hellgelbe bis fast farblose Kristalle. Durch Trocknen im HV wird partiell Benzol aus den Kristallen entfernt.

Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle wurden nach einer Woche bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten, wobei zwei Äquivalente Benzol auf ein Molekül **8** einkristallisieren. Nach trocknen im HV für ca. 3 h verbleibt $\frac{1}{2}$ Molekül Benzol pro Molekül **8** im Feststoff.

Smp.: 110°C (Zers.). **CHN** (mit $\frac{1}{2}$ C_6H_6) ber. (gef.) in %: C 44.69 (44.605), H 4.48 (4.244), N 1.68 (1.653), S 3.85 (4.332). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.19 (breit, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OTf}$), 0.18 (breit, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OTf}$), 1.19 (s, 3 H, $\text{Bi}(\text{CH}_3)$), 2.25 (breit, 12 H, *o*- CH_3 von Mes), 2.35 (breit, 6 H, *p*- CH_3 von Mes), $6.99 - 7.07$ (breit (drei Resonanzen), 7 H, arom. CH), 7.36 (s, 3 H, $\frac{1}{2}$ C_6H_6). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 282.38 MHz): -76.80 (s). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3090$ (w), 3070 (w), 3036 (w), 2941 (w), 2918 (w), 2856 (w), 2735 (w), 1608 (w), 1479 (w), 1450 (w), 1389 (m), 1375 (s), 1296 (w), 1259 (m), 1244 (m), 1203 (s), 1149 (s), 1097 (m), 1086 (m), 1026 (m), 966 (m), 924 (s), 856 (m), 841 (s), 822 (s), 814 (s), 802 (s), 785 (s), 769 (s), 748 (s), 677 (s), 638 (s), 627 (s), 602 (s), 594 (s), 569 (s), 559 (m), 548 (m), 528 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 20 Scans, Temperatur: -80°C , cm^{-1}): $\nu = 3061$ (1), 3049 (1), 3011 (1), 2973 (1), 2920 (2), 2851 (1), 2740 (1), 1612 (3), 1585 (2), 1566 (1), 1482 (2), 1435 (2), 1401 (2), 1381 (2), 1302 (5), 1284 (2), 1267 (1), 1245 (2), 1230 (2), 1221 (4), 1188 (1), 1167 (1), 1158 (2), 1101 (2), 1088 (2), 1035 (1), 1006 (2), 990 (5), 983 (2), 949 (2), 825 (2), 805 (1), 786 (2), 770 (3), 752 (1), 741 (2), 710 (1), 672 (1), 642 (2), 607 (1), 596 (2), 580 (4), 569 (3), 551 (5), 530 (3), 515 (2), 503 (2), 492 (2), 473 (5), 416 (3), 395 (2), 383 (1), 350 (3), 329 (2), 300 (3), 269 (7), 239 (5), 150 (3), 95 (10).

5.3.26 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{OTf})\text{Bi}(\text{CH}_3)\text{OTf}$ (**9**)



Es werden 0.200 mg (0.29 mmol) **7** in 2 ml Toluol gelöst und bei -40°C 0.154 g (0.60 mmol) AgOTf in 1 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus einer konzentrierten Benzollösung kristallisiert. Aus Benzol-Lösung erhält man nach 24 h bei RT gelbe Kristalle. Nach Waschen mit 0.2 ml *n*-Hexan und Trocknen im HV für 3 h erhält man 0.178 g (0.20 mmol, 70.0%) $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{OTf})\text{Bi}(\text{Me})\text{OTf}$ als Benzol-Solvat.

Auch nach Trocknen im HV für ca. 3 h verbleibt $\frac{1}{2}$ Molekül Benzol pro Molekül **9** im Feststoff (s. CHN und ^1H -NMR).

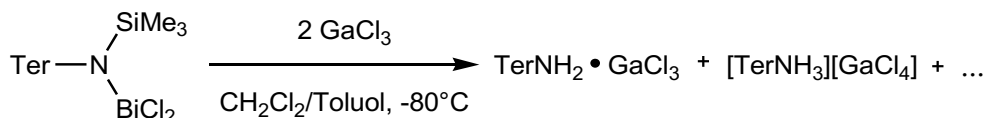
Smp.: 80°C . **CHN** (mit $\frac{1}{2}$ C_6H_6) ber. (gef.) in %: C 40.59 (40.703), H 3.94 (3.773), N 1.48 (1.623), S 6.77 (6.796). **^1H -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): 0.19 (breit, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OTf}$), 1.47 (breit, 3 H, $\text{Bi}(\text{CH}_3)\text{OTf}$), 2.07 (breit, 6 H, Ter- CH_3), 2.13 (breit, 6 H, Ter- CH_3), 2.24 (breit, 6 H, Ter- CH_3), 6.64 – 6.99 (breit, 7 H, Arom. CH), 7.16 (s, 3 H, $\frac{1}{2}$ C_6H_6). **^{19}F -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): -77.43 (s, CF_3), -76.32 (s, CF_3). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3091$ (w), 3065 (w), 3034 (w), 2923 (w), 2923 (w), 2859 (w), 1608 (w), 1582 (w), 1505 (w), 1479 (w), 1447 (w), 1397 (w), 1382 (m), 1318 (m), 1297 (m), 1262 (m), 1242 (m), 1230 (s), 1200 (s), 1180 (s), 1149 (s), 1097 (m), 1086 (m), 1021 (m), 997 (s), 962 (m), 924 (s), 851 (m), 838 (m), 803 (s), 786 (s), 765 (m), 748 (m), 680 (s), 625 (s), 593 (m), 579 (m), 570 (m), 550 (m). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 10 s, 20 Scans, Temperatur: -80°C , cm^{-1}): $\nu = 3076$ (1), 3043 (2), 3017 (1), 2962 (2), 2920 (4), 2858 (2), 2740 (1), 1613 (6), 1583 (4), 1486 (4), 1445 (4), 1399 (4), 1379 (4), 1336 (3), 1301 (8), 1282 (4), 1263 (3), 1247 (4), 1232 (4), 1220 (5), 1192 (3), 1166 (4), 1098 (3), 1089 (4), 1076 (3), 1039 (4), 1031 (4), 1008 (5), 971 (3), 948 (4), 924 (3), 822 (4), 803 (3), 788 (4), 765 (5), 753 (3), 740 (3), 730 (4), 645 (4), 633 (3), 624 (4), 593 (4), 581 (6), 567 (5), 550 (6), 528 (4), 518 (4), 500 (4), 490 (4), 475 (5), 420 (3), 414 (4), 394 (4), 349 (4), 327 (4), 303 (4), 289 (4), 234 (4), 151 (5), 105 (9), 90 (10).

5.3.27 Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**7**) mit Me_3SiN_3 und GaCl_3



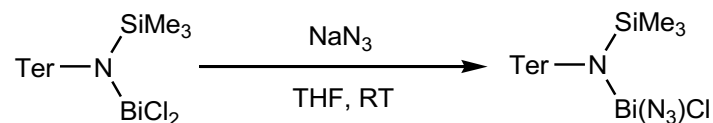
Es werden 0.170 g (0.25 mmol) **7** in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -80°C gekühlt. Dazu werden 0.43 ml (0.028 g, 0.25 mmol) einer 0.59 M Lösung von Me_3SiN_3 (frisch hergestellt) in CH_2Cl_2 gegeben und anschließend bei -80°C eine Lösung von 0.044 g (0.25 mmol) GaCl_3 in 2 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die rote Lösung wird über 1 h auf -40°C erwärmt und bei dieser Temperatur konzentriert. Das Öl wird über Nacht im Isopropanolbad auf -80°C gekühlt. Es bilden sich keine Kristalle und das Lösungsmittel wird bei -40°C entfernt. Es werden bei -40°C Toluol 3 ml Toluol zugegeben und die Lösung bei -80°C filtriert. Aus dem Rückstand der Filtration werden bei Raumtemperatur Kristalle von $\text{TerNH}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ erhalten. Auf das Filtrat werden bei -50°C 5 ml *n*-Pentan aufkondensiert. Dabei fällt ein roter Feststoff aus. Der Überstand wird verworfen und der Rückstand bei -50°C in ca. 4 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach einer Filtration bei -80°C wird das Filtrat bei -20°C konzentriert und bei -80°C für 8 h gelagert. Es entstehen farblose Kristalle von $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$. ($\text{TerNH}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ und $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ wurden nur mittels Einkristallstruktur identifiziert.)

5.3.28 Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**7**) mit GaCl_3



In einer Mischung aus 5 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml Toluol werden 0.170 g (0.25 mmol) **7** gelöst und auf -80°C gekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 0.088 g (0.50 mmol) GaCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird über 1 h auf -40°C erwärmt und dann konzentriert. Nach langsamem Abkühlen auf -80°C und Lagerung bei dieser Temperatur über 48 h entstehen keine Kristalle. Zur violetten Lösung werden bei -60°C langsam 0.5 ml *n*-Pentan gegeben. Dabei fällt ein violetter Feststoff aus. Der Überstand wird abgetrennt und bei Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle von $\text{TerNH}_2 \cdot \text{GaCl}_3$. Der violette Rückstand wird in 1 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -80°C filtriert. Nachdem das Filtrat bei -10°C konzentriert wurde, können bei -24°C farblose Kristalle von $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ erhalten werden. ($\text{TerNH}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ und $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ wurden nur mittels Einkristallstruktur identifiziert.)

5.3.29 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}$ (**10**)

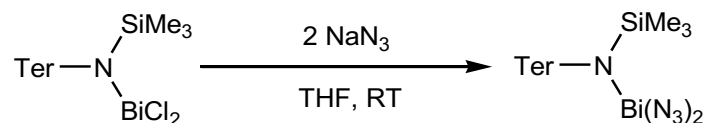


Es werden 0.362 g (0.50 mmol) **7** und 0.033 g (0.50 mmol) NaN_3 zusammen eingewogen und in 4 ml THF suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 17 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird in 3 ml Benzol aufgenommen, filtriert (F4) und konzentriert. Nach 2 h bei Raumtemperatur entstehen zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete, orange Kristalle des Benzol-Solvats von **10**. Ausbeute: 0.196 g (0.29 mmol, 57.1%).

Benzol wird durch Trocknen im HV (3 h) fast vollständig entfernt (s. CHN-Analyse und ^1H -NMR-Spektrum).

Smp.: 175 °C (Zers.; rote Schmelze und Gasentwicklung). **CHN** (mit $^{1/12}$ C_6H_6) ber. (gef.) in %: C 47.62 (47.579), H 5.01 (4.717), N 8.08 (7.653). **^1H -NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.19 (breit, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.22 (breit, 12 H, *o*- CH_3), 2.37 (breit, 6 H, *p*- CH_3), 6.94 – 7.15 (breit, 7 H, arom. CH), 7.36 (s, 0.5 H, $^{1/12}$ C_6H_6). **^{29}Si -INEPT-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): 10.9 (m). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3028 (w), 2993 (w), 2953 (w), 2920 (w), 2854 (w), 2729 (w), 2056 (s), 1603 (w), 1583 (w), 1568 (w), 1479 (w), 1448 (m), 1390 (m), 1375 (m), 1313 (m), 1263 (m), 1248 (s), 1228 (m), 1207 (s), 1186 (m), 1097 (m), 1088 (m), 1030 (m), 1003 (m), 964 (w), 945 (w), 899 (s), 831 (s), 785 (s), 766 (s), 746 (s), 731 (s), 719 (s), 675 (s), 642 (s), 627 (s), 590 (s), 569 (s), 548 (m), 530 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulation: 20 s, 20 Scans, Temperatur: -80 °C, cm^{-1}): ν = 3068 (1), 3046 (1), 3005 (1), 2964 (2), 2952 (2), 2921 (2), 2892 (2), 2855 (1), 2734 (2), 2050 (5), 1613 (3), 1605 (3), 1586 (3), 1564 (2), 1481 (2), 1444 (2), 1429 (2), 1413 (2), 1394 (3), 1381 (3), 1314 (2), 1303 (5), 1287 (2), 1264 (2), 1246 (2), 1230 (2), 1212 (7), 1186 (2), 1167 (2), 1160 (2), 1098 (2), 1088 (2), 1036 (1), 1019 (1), 1005 (2), 949 (1), 918 (1), 901 (1), 849 (1), 814 (2), 789 (2), 769 (2), 746 (1), 732 (2), 724 (2), 673 (1), 648 (3), 632 (1), 594 (2), 581 (2), 570 (2), 562 (1), 551 (3), 531 (2), 519 (1), 509 (1), 501 (1), 488 (2), 423 (2), 382 (1), 353 (10), 310 (2), 293 (1), 250 (6), 191 (4), 161 (3), 136 (3), 120 (5), 103 (6), 84 (5).

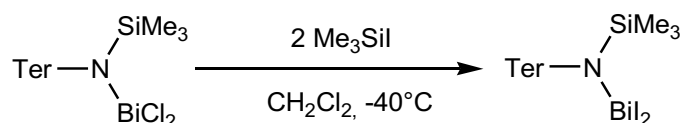
5.3.30 Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**7**) mit zwei Äquivalenten NaN_3



0.200 g (0.29 mmol) **7** werden zusammen mit 0.039 g (0.60 mmol) NaN_3 eingewogen und in 4 ml THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 23 h gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird in 4 ml Benzol aufgenommen und

filtriert (F4). Das Filtrat wird konzentriert und nach ca. 3 h bei Raumtemperatur wachsen orange Kristalle von 0.83 **11** • 0.17 **10**. Erneute Umsetzung mit 0.020 g (0.31 mmol) NaN₃ in THF über 18 h und Aufarbeitung wie oben führt zu Mischkristallen von 0.88 **11** • 0.12 **10**. Produkte und Zusammensetzung wurden über Einkristallstrukturanalytik bestimmt. Es handelt sich jeweils um Benzol-Solvate. (Da es sich selbst im Einkristall immer um eine Mischung handelt, wird von der Angabe weiterer analytischer Daten abgesehen.)

5.3.31 Darstellung von TerN(SiMe₃)BiI₂ (**12**)

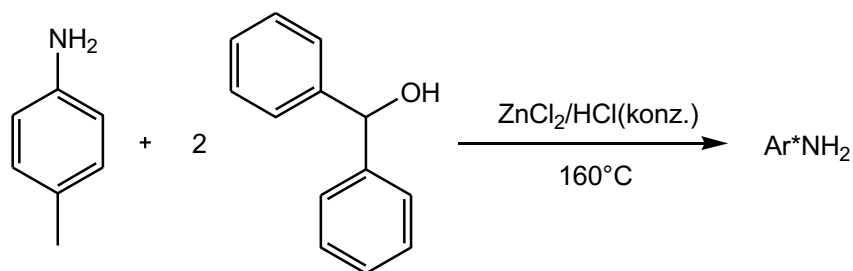


Zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von 0.118 g (0.16 mmol) **7** in 3 ml CH₂Cl₂ werden 0.065 g (0.32 mmol) Me₃SiI zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird noch 15 min im Kältebad gerührt und anschließend bei –40 °C konzentriert. Nach etwa 8 h bei –80 °C entstehen rote Kristalle von **12**. Waschen mit ca. 0.1 ml *n*-Hexan und anschließendes Trocknen im HV bei Raumtemperatur für 2 h liefert 0.044 g (0.05 mmol, 31.9%) **12**.

12 ist in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil und eliminiert sofort einen schwarzen Feststoff. **12** kann als Feststoff etwa drei Wochen bei –35 °C im Dunkeln gelagert werden. Danach bilden sich signifikante Mengen an TerNH₂.

Smp.: 151 °C (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: C 37.56 (37.177), H 3.97 (3.651), N 1.62 (1.576). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): –0.08 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.14 (s, 6 H, CH₃), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.36 (s, 6 H, CH₃), 6.98 – 7.05 (m, 7 H, arom. CH. **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{–1}): ν = 3047 (w), 3020 (w), 2949 (w), 2901 (w), 2850 (w), 2731 (w), 2694 (w), 1608 (m), 1568 (w), 1558 (w), 1477 (w), 1444 (m), 1435 (m), 1410 (m), 1390 (m), 1379 (m), 1358 (m), 1298 (w), 1246 (s), 1194 (s), 1165 (m), 1095 (m), 1086 (m), 1066 (w), 1018 (m), 1003 (m), 964 (w), 945 (w), 912 (w), 887 (s), 833 (s), 783 (s), 750 (s), 729 (s), 687 (s), 640 (s), 631 (s), 590 (s), 579 (s), 563 (s), 550 (m), 530 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 60 s, 10 Scans, Temperatur: –80 °C, cm^{–1}): ν = 3059 (1), 3044 (1), 3014 (1), 2970 (1), 2917 (2), 2897 (1), 2852 (1), 2734 (1), 1610 (2), 1577 (2), 1561 (1), 1478 (1), 1429 (1), 1410 (2), 1394 (3), 1378 (2), 1299 (3), 1282 (2), 1262 (1), 1245 (1), 1226 (1), 1205 (4), 1197 (6), 1160 (1), 1096 (2), 1086 (2), 1034 (1), 1002 (2), 946 (1), 890 (1), 845 (1), 814 (2), 785 (3), 762 (1), 731 (3), 642 (5), 590 (2), 581 (2), 563 (2), 546 (5), 531 (2), 514 (1), 499 (2), 487 (2), 477 (1), 418 (3), 396 (2), 379 (1), 339 (2), 316 (3), 273 (5), 256 (4), 204 (2), 174 (2), 150 (10), 130 (8), 112 (7), 83 (7).

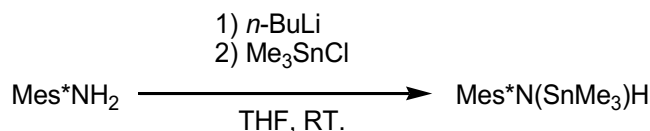
5.3.31 Darstellung von Ar*NH₂



Die Synthese ist an eine Literaturvorschrift angelehnt.^[125] In einem 250ml-Schlenkkolben werden 4.000 g (37.30 mmol) *p*-Toluidin und 13.800 g (75.00 mmol) Diphenylmethanol vereinigt und bei RT werden dann 2.55 g (18.70 mmol) ZnCl₂ gelöst in 4 ml konz. HCl zugegeben. Die Mischung wird auf 160 °C erwärmt und für ca. 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Der der gelbe Feststoff wird mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml K₂CO₃-Lösung (10 g K₂CO₃ auf 100 ml) und mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Dann wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückgeblieben, hell-braune Feststoff mit wenig kaltem Ethylacetat gewaschen. Nach dem Trocknen im HV für 30 min erhält man 12.720 g (28.9 mmol, 77.6%) Ar*NH₂ als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 2.00 (s, 3 H, *p*-CH₃), 3.30 (broad, 2 H, NH₂), 5.43 (s, 2 H, *o*-CHPh₂), 6.39 (s, 2 H, arom. *m*-CH), 7.08 – 7.32 (m, 20 H, CH(C₆H₅)₂). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3444 (w), 3377 (w), 3082 (w), 3053 (w), 3022 (w), 3001 (w), 2941 (w), 2914 (w), 2864 (w), 1626 (w), 1599 (w), 1581 (w), 1493 (m), 1464 (m), 1444 (m), 1392 (w), 1336 (w), 1319 (w), 1292 (w), 1273 (w), 1254 (w), 1236 (w), 1176 (w), 1155 (w), 1134 (w), 1115 (w), 1076 (m), 1030 (m), 1003 (w), 987 (w), 968 (w), 941 (w), 922 (w), 912 (w), 883 (w), 864 (w), 847 (w), 829 (w), 764 (m), 754 (s), 696 (vs), 638 (s), 621 (m), 602 (s), 555 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 15 sec, 30 Scans, cm⁻¹): ν = 3447 (1), 3381 (1), 3163 (1), 3067 (2), 3056 (2), 3051 (2), 3040 (1), 3027 (1), 3000 (1), 2978 (1), 2922 (1), 2870 (1), 1625 (1), 1598 (3), 1584 (2), 1465 (1), 1452 (1), 1446 (1), 1383 (1), 1292 (2), 1275 (1), 1254 (1), 1223 (1), 1191 (2), 1175 (2), 1154 (2), 1135 (1), 1076 (1), 1031 (3), 1002 (10), 984 (3), 922 (1), 908 (1), 864 (1), 849 (1), 832 (2), 818 (1), 768 (1), 748 (1), 700 (1), 682 (1), 637 (2), 619 (2), 602 (2), 558 (1), 540 (1), 499 (1), 480 (1), 465 (1), 392 (1), 365 (1), 293 (1), 276 (2), 248 (3), 238 (3), 220 (3).

5.3.32 Darstellung von Mes*N(SnMe₃)H (**13**)

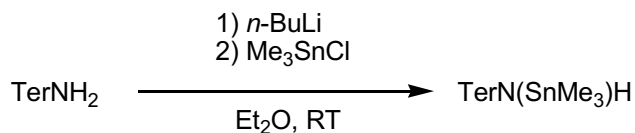


Zu einer gerührten Lösung von 0.261 g (1.00 mmol) Mes* NH_2 in 5 ml THF wird eine 2.5 M Lösung von $n\text{-BuLi}$ (0.42 ml, 1.05 mmol) bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird eine Lösung von 0.219 g (1.10 mmol) Me_3SnCl in 5 ml THF bei 0 °C zugetropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml $n\text{-Hexan}$ extrahiert und über eine mit Kieselgur gepackte Fritte filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Ausbeute: 0.100 g (0.24 mmol, 23.6 %).^{*} Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle von **13** können aus einer gesättigten Benzol-Lösung nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung über mehrfaches erwärmen auf 45 °C und langsames abkühlen erhalten werden. Auf diese Weise kann auch annalytisch reines **13** erhalten werden. Durch fraktionierte Kristallisation konnten aus einer solchen Reaktion auch Kristalle von **16** erhalten werden. ^{*} Produkt enthält noch ca. 10% Mes* NH_2 .

13) Smp.: 68.9 °C (Lit.: 66 – 67 °C).^[84] **CHN** ber. (gef.) in %: C 59.45 (60.381), H 9.27 (9.466), N 3.30 (3.366). **¹H-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.29 (s, 9 H, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 52.7$ Hz, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 55.1$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 2.73 (breit, 1 H, NH), 7.21 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): 0.17 (s, 9 H, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 52.5$ Hz, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 54.2$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.56 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 2.67 (breit, 1 H, NH), 7.47 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, THF- d_8 , 300.13 MHz): 0.24 (s, 9 H, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 53.3$ Hz, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 55.7$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 2.77 (breit, 1 H, NH), 7.18 (s, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): -2.7 (s, $^1J\{\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 369$ Hz, $^1J\{\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 386$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 36.4 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 122.7 (arom. C), 140.8 (arom. C), 142.4 (arom. C), 148.5 (arom. C); (298.2 K, Benzol- d_6 , 75.5 MHz): -2.9 (s, $^1J\{\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 367$ Hz, $^1J\{\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 384$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 32.3 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 122.8 (arom. C), 141.4 (arom. C), 143.0 (arom. C), 148.4 (arom. C). **¹¹⁹Sn-NMR** (298.2 K, Benzol- d_6 , 111.85 MHz): 63.7 (s). **Raman** (632 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 10 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3420$ (1), 2960 (2), 2915 (3), 2771 (1), 2703 (1), 1600 (2), 1469 (1), 1444 (1), 1422 (1), 1388 (1), 1360 (1), 1287 (1), 1242 (1), 1194 (3), 1188 (3), 1144 (1), 1119 (1), 1022 (1), 927 (1), 829 (2), 813 (1), 756 (1), 741 (1), 644 (1), 568 (1), 537 (5), 523 (2), 508 (10), 460 (1), 338 (1), 258 (1), 201 (1). **IR** (ATR, 16 Scans, cm^{-1}): $\nu(\text{NH}) = 3417$ (w).

16) ¹H-NMR (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.25 (s, 18 H, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{117}\text{Sn}\} = 50.0$ Hz, $^2J\{\text{}^1\text{H}-\text{}^{119}\text{Sn}\} = 52.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (s, 9 H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.58 (s, 18 H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.49 (s, 2 H, arom. CH).

5.3.33 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ (**14**)

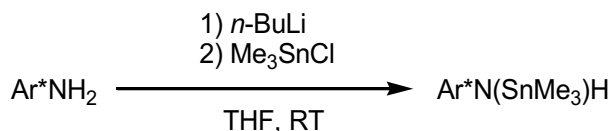


Eine 2.5 M Lösung von *n*-BuLi (0.42 ml, 1.05 mmol) wird bei 0 °C zu einer Lösung von 0.329 g (1.00 mmol) TerNH₂ in 5 ml Diethylether zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für 30 min gerührt und anschließend wird eine Lösung von 0.219 g (1.10 mmol) Me₃SnCl in 5 ml Et₂O bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, wird der farblose Rückstand mit 5 ml *n*-Hexan extrahiert und über eine Kieselgur gepackte Fritte filtriert. Fraktionierte Kristallisation aus der konzentrierten *n*-Hexan-Lösung liefern 0.125 g (0.254 mmol, 25.4 %) TerN(SnMe₃)H (**14**) als farblose Kristalle.*

*Das Produkt enthält bis zu 15% TerNH₂. Wiederholtes Umkristallisieren aus *n*-Hexan resultiert in analytisch reiner Substanz.

Smp.: 93 – 95 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: 65.87 (65.355), 7.17 (7.372), 2.85 (2.783). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): –0.28 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 55.3 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 57.8 Hz, Sn(CH₃)₃), 2.08 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.31 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.51 (breit, 1 H, NH), 6.68 – 6.96 (m, 7 H, arom. CH); (298.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): –0.25 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 55.0 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 57.2 Hz, Sn(CH₃)₃), 2.22 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.26 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.80 (breit, 1 H, NH), 6.82 – 6.99 (m, 7 H, arom. CH). (298.2 K, THF-d₈, 300.13 MHz): –0.28 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 55.7 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 58.4 Hz, Sn(CH₃)₃), 2.08 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.28 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.54 (breit, 1 H, NH), 6.65 – 6.92 (m, 7 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): –4.9 (s, ¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 369 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 386 Hz), 20.9 (s, *o*-CH₃), 21.3 (s, *p*-CH₃), 116.8 (arom. CH), 129.0 (arom. CH), 129.6 (arom. C), 130.0 (arom. CH), 137.1 (s, arom. C), 137.1 (s, arom. C), 137.8 (s, arom. C), 148.4 (s, arom. C); (298.2 K, Benzol-d₆, 75.5 MHz): –4.9 (s, ¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 367 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 385 Hz, Sn(CH₃)₃), 21.3 (s, *o*-CH₃), 21.5 (s, *p*-CH₃), 117.9 (s, arom. C), 129.4 (s, arom. C), 129.9 (s, arom. C), 130.3 (s, arom. C), 137.0 (s, arom. C), 137.5 (s, arom. C), 137.9 (s, arom. C), 148.3 (s, arom. C). **¹¹⁹Sn-NMR** (298.2 K, Benzol-d₆, 111.85 MHz): 55.0 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 60 s, 10 Scans, cm^{–1}): ν = 3314 (2), 3045 (2), 3013 (3), 2916 (6), 2858 (2), 2731 (1), 1610 (8), 1582 (4), 1479 (2), 1439 (2), 1378 (3), 1301 (10), 1279 (4), 1234 (1), 1199 (2), 1183 (1), 1163 (1), 1077 (3), 1003 (3), 945 (2), 850 (2), 744 (1), 641 (1), 631 (1), 575 (7), 541 (7), 517 (10), 452 (3), 399 (3), 350 (1), 327 (2), 270 (2), 217 (2). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{–1}): ν(NH) = 3321 (w).

5.3.34 Darstellung von Ar*N(SnMe₃)H (**15**)

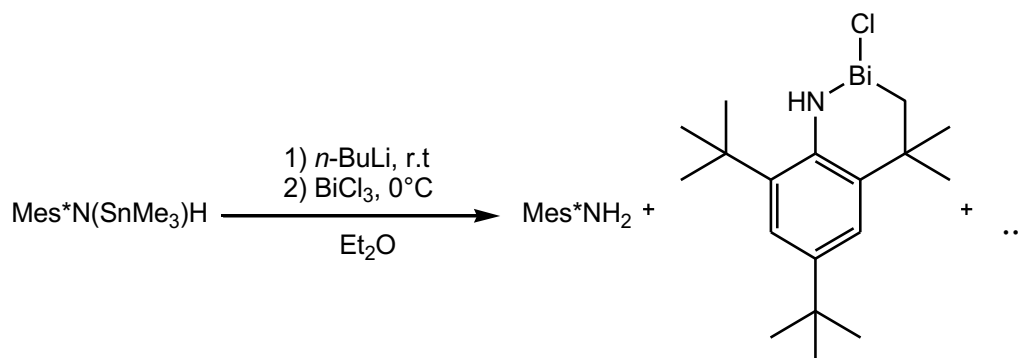


Eine 2.5 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexane (0.42 ml, 1.05 mmol) wird bei 0 °C zu einer Lösung von 0.440 g (1.00 mmol) Ar**NH*₂ in 20 ml THF getropft. Nachdem die tiefrote Reaktionslösung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird eine Lösung von 0.219 g (1.10 mmol) Me₃SnCl in 10 ml THF bei 0 °C zugetropft. Die Lösung wird für 2.5 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Der gelbliche Rückstand wird mit 15 ml Toluol extrahiert und über eine mit Kieselgur gepackte Fritte filtriert. Durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol erhält man 0.153 g (0.254 mmol, 25.4 %) Ar**N*(SnMe₃)*H* (**15**).*

*Das Produkt enthält noch ca. 10% Ar**NH*₂. Analytisch reines Ar**N*(SnMe₃)*H* wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol erhalten.

Mp.: 191.8 °C (Zers.). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): −0.19 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 55.9 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 56.5 Hz, Sn(**CH**₃)₃), 2.03 (s, 3 H, *p*-**CH**₃), 2.16 (breit, 1 H, **NH**), 5.73 (s, 2 H, **CHPh**₂), 6.47 (s, 2 H, (Ph₂CH)₂C₆**H**₂(CH₃)N(SnC₃H₉)*H*, 7.01 – 7.30 (m, 20 H, arom. **CH**); (298.2 K, Benzol-*d*₆, 300.13 MHz): 0.03 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 53.6 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 55.9 Hz, Sn(**CH**₃)₃), 1.92 (s, 3 H, *p*-**CH**₃), 2.16 (breit, 1 H, **NH**), 6.02 (s, 2 H, **CHPh**₂), 6.87 (s, 2 H, (Ph₂CH)₂C₆**H**₂(CH₃)N(SnC₃H₉)*H*, 7.01 – 7.25 (m, 20 H, arom. **CH**). (296.7 K, THF-*d*₈, 300.13 MHz): 0.11 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 54.8 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 57.4 Hz, Sn(**CH**₃)₃), 1.98 (s, 3 H, *p*-**CH**₃), 2.21 (breit, 1 H, **NH**), 5.84 (s, 2 H, **CHPh**₂), 6.47 (s, 2 H, (Ph₂CH)₂C₆**H**₂(CH₃)N(SnC₃H₉)*H*, 7.01 – 7.24 (m, 20 H, arom. **CH**). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): −4.7 (¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 371 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 386 Hz, Sn(**CH**₃)₃), 21.4 (s, **CH**₃), 52.9 (s, **CHPh**₂), 126.7 (s, arom. **C**), 128.8 (s, arom. **C**), 130.2 (s, arom. **C**), 136.6 (s, arom. **C**), 143.5 (s, arom. **C**), 144.9 (s, arom. **C**), 146.5 (s, arom. **C**); (298.2 K, Benzol-*d*₆, 75.5 MHz): −4.9 (s, ¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 361 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 378 Hz, Sn(**CH**₃)₃), 21.5 (s, **CH**₃), 53.2 (s, **CHPh**₂), 126.9 (s, arom. **C**), 129.0 (s, arom. **C**), 130.5 (s, arom. **C**), 137.6 (s, arom. **C**), 145.4 (s, arom. **C**), 146.7 (s, arom. **C**). **¹¹⁹Sn-NMR** (298.2 K, Benzol-*d*₆, 111.85 MHz): 65.1 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, scans: 10, cm^{−1}): ν = 3345 (1), 3060 (2), 3048 (3), 3041 (1), 2977 (1), 2915 (1), 2862 (1), 1599 (2), 1380 (1), 1296 (1), 1258 (2), 1237 (1), 1198 (1), 1187 (2), 1172 (2), 1157 (1), 1152 (1), 1129 (1), 1075 (1), 1032 (4), 1001 (10), 980 (2), 918 (1), 864 (1), 833 (2), 820 (1), 785 (1), 746 (1), 702 (1), 683 (19), 648 (1), 634 (1), 618 (2), 604 (1), 532 (3), 510 (6), 472 (1), 438 (1), 339 (1), 292 (1), 266 (1), 248 (1), 233 (1), 218 (1). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{−1}): ν(**NH**) = 3342 (w), 3103 (w), 3082 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2978 (w), 2906 (w), 2860 (w), 1597 (w), 1493 (m), 1452 (m), 1441 (m), 1391 (w), 1335 (w), 1315 (w), 1279 (w), 1257 (m), 1238 (w), 1215 (w), 1192 (w), 1176 (w), 1153 (w), 1128 (w), 1076 (w), 1032 (m), 1003 (w), 982 (w), 966 (w), 916 (w), 885 (w), 860 (w), 833 (m), 822 (w), 760 (s), 744 (m), 694 (s), 683 (s), 648 (m), 635 (m), 621 (m), 604 (s), 557 (m), 530 (s).

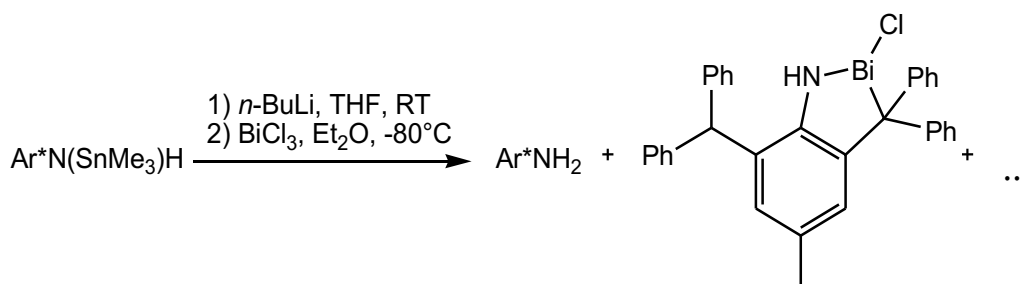
5.3.34 Reaktion von Mes**N*(SnMe₃)*H* (**13**) mit *n*-BuLi und BiCl₃



Zu einer Lösung von 0.603 g (1.22 mmol) Mes^{*}N(SnMe₃)H (**13**, Reinheit >90%) in 10 ml Et₂O werden 0.68 ml *n*-BuLi-Lösung (2.5 M, 1.70 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird der Überstand der entstandenen Suspension über eine Kanüle abgetrennt und zu einer Lösung von 0.552 g BiCl₃ (1.75 mmol) in 10 ml Et₂O bei 0 °C zugetropft. Die rote Reaktionslösung wird für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird für 30 min im HV getrocknet und dann mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Die rot-orange Lösung wird nach einer Filtration konzentriert und über 8 h bei Raumtemperatur ruhig gelagert. Aus der jetzt fahlgelben Lösung fällt ein gelber Feststoff aus. Der Feststoff wird drei Mal mit *n*-Hexan (2 ml) gewaschen. Nach Trocknen im HV erhält man 0.031 g (0.06 mmol, 5%) von **17**. Für die Einkristallstruktur geeignete Kristalle von 17 • 2 THF erhält man durch Kristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung bei –24 °C.

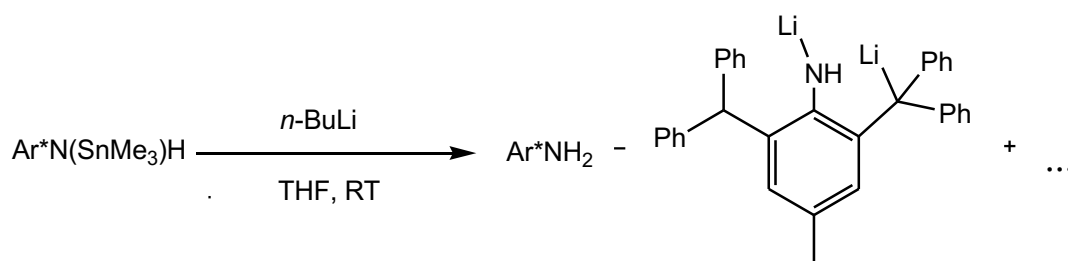
Smp.: 176 °C (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: C 42.91 (43.389), H 5.80 (5.936), N 2.78 (2.647). **¹H-NMR** (300.0 K, THF-d₈, 300.0 MHz): 1.26 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.46 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 5.93 (breit, 1 H, NH), 7.27 (m, 2 H, arom. CH) (Resonanzen für die Bismut-gebundene *t*-Bu-Gruppe werden nicht beobachtet). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3439 (w), 2957 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1616 (w), 1597 (w), 1564 (w), 1558 (w), 1475 (m), 1464 (m), 1448 (m), 1421 (s), 1396 (m), 1371 (m), 1360 (s), 1337 (m), 1288 (m), 1271 (m), 1242 (s), 1213 (m), 1190 (m), 1171 (m), 1148 (w), 1122 (m), 1101 (w), 1067 (m), 1022 (m), 1003 (m), 962 (w), 932 (m), 920 (m), 897 (m), 881 (s), 831 (m), 822 (m), 808 (m), 779 (m), 764 (m), 739 (m), 719 (m), 687 (m), 642 (m), 619 (m), 606 (m), 567 (s), 550 (s), 532 (s). **Raman** (632 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 10 Scans, cm⁻¹): ν = 2966 (1), 2906 (1), 1594 (3), 1422 (3), 1332 (1), 1288 (2), 1270 (2), 1249 (8), 1188 (3), 1144 (5), 1119 (1), 1099 (1), 1050 (1), 1023 (1), 939 (2), 932 (2), 918 (2), 827 (3), 819 (3), 778 (1), 754 (1), 737 (7), 687 (1), 639 (1), 617 (1), 602 (1), 547 (2), 532 (2), 512 (7), 485 (2), 452 (2), 438 (1), 426 (1), 383 (1), 361 (1), 349 (1), 313 (1), 290 (1), 251 (4), 226 (10), 189 (6), 163 (1), 144 (1), 121 (4).

5.3.35 Reaktion von Ar^{*}N(SnMe₃)H (**15**) mit *n*-BuLi und BiCl₃



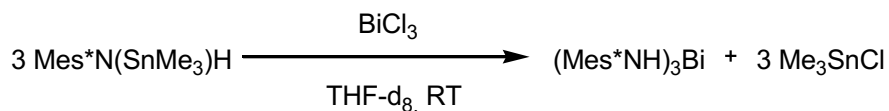
Zu einer Lösung von 0.602 g (1.00 mmol) $\text{Ar}^*\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ (**15**, Reinheit >90%) in 20 THF werden bei Raumtemperatur 0.48 ml (2.5 M, 1.20 mmol) $n\text{-BuLi}$ -Lösung zugetropft. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung zu einer Suspension von 0.378 g (1.20 mmol) BiCl_3 in 10 ml Et_2O bei -80°C zugetropft. Die entstandene schwarze Lösung wird für 2 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand für 30 min getrocknet wurde, wird der schwarze Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert. Nach einer Filtration über eine mit Kieselgur gepackte Fritte wird das klare, rote Filtrat konzentriert. Dabei fällt sofort ein oranger Feststoff aus. Der Überstand wird abfiltriert und verworfen (über ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen kann nur fast reines Ar^*NH_2 nachgewiesen werden). Der orange Feststoff wird in 5ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und konzentriert. Einmalig wurden nach Lagerung bei 5°C über vier Tage einige wenige, rote Kristalle von **19** • BiCl_3 neben einem schwarzen Feststoff erhalten.

5.3.36 Reaktion von $\text{Ar}^*\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ (**15**) mit $n\text{-BuLi}$



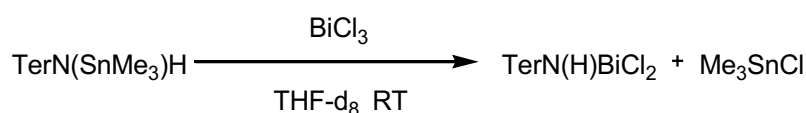
0.602 g (1.00 mmol) $\text{Ar}^*\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ (**15**, Reinheit 90%) werden in 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0.54 ml (1.35 mmol) 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und bei 5°C über ca. 8 h gelagert. Einige wenige, tief rote Kristalle von **20** • 3 THF werden neben farblosen Kristallen von Ar^*NH_2 erhalten. Die roten Kristalle von **20** • 3 THF sind hochgradig empfindlich und es war nicht möglich weitere Analytik, neben einem relativ schlechten Datensatz aus der Einkristalldiffraktometrie zu erhalten.

5.3.36 Reaktion von drei Äquivalenten $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ (**13**) mit BiCl_3



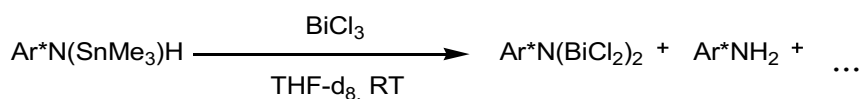
0.032 g (ca. 0.075 mmol) Mes**N*(SnMe₃)H (**13**) und 0.008 g (0.025 mmol) BiCl₃ werden als Feststoff vermischt und in ein NMR-Rohr transferiert. Die Reaktionsmischung wird in 0.5 ml THF-d₈ bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch regelmäßige Messungen von ¹H-NMR-Spektren verfolgt (alle 6 h). Es bildet sich in kleinen Mengen das schon von *Burford* et al. beschriebene (Mes**NH*)₃Bi (vergleich mit ¹H-NMR-Spektrum einer authentischen Probe),^[4] sowie zwei andere Mes*-haltige Spezies, deren Konzentration mit fortdauernder Reaktion abnimmt während die Konzentration von (Mes**NH*)₃Bi ungefähr konstant bleibt. Bei den unbekannten Spezies könnte es sich demnach um (Mes**NH*)BiCl₂ und (Mes**NH*)₂BiCl handeln. Außerdem kann als stetig wachsende Fraktion und Endprodukt der Reaktion Mes**NH*₂ nachgewiesen werden.

5.3.37 Reaktion von Ter*N*(SnMe₃)H (**14**) mit BiCl₃



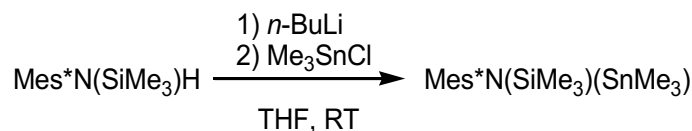
0.010 g (ca. 0.02 mmol) Ter*N*(SnMe₃)H (**14**) und 0.012 g (0.04 mmol) BiCl₃ werden als Feststoffe vermischt und in ein NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wird in 0.5 ml THF-d₈ bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktion wird durch regelmäßige Messungen von ¹H-NMR-Spektren verfolgt (alle 6 h). Es bildet sich die bereits bekannte Verbindung (Ter*NH*)BiCl₂^[8] schon nach 6 h als Hauptprodukt. Es wird ein geringer Anteil Ter*NH*₂ nachgewiesen.

5.3.38 Reaktion von Ar**N*(SnMe₃)H (**15**) mit BiCl₃



Es werden 0.410 g (0.68 mmol) Ar**N*(SnMe₃)H (**15**, Reinheit 90%) in 5 ml THF zusammen mit 0.315 g (1.00 mmol) BiCl₃ gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand für 30 min im HV getrocknet. Der Rückstand wird mit 5 ml Toluol extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und bei 5 °C für drei Tage gelagert. Es bilden sich gelbe Kristalle von Ar**N*(BiCl₂)₂ (**21**) neben farblosen Kristallen von Ar**NH*₂. Wegen der simultanen Bildung von Ar**NH*₂ in größeren Mengen, die sich nicht abtrennen ließen, werden keine weiteren analytischen Daten angegeben.

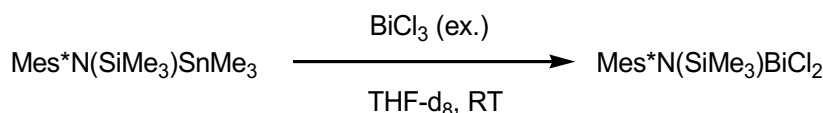
5.3.39 Darstellung von Mes**N*(SiMe₃)(SnMe₃) (**22**)



Zu einer gerührten Lösung von 0.668 g (2.00 mmol) Mes**N*(SiMe₃)H in 10 ml THF werden bei Raumtemperatur 0.84 ml (2.10 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung tropfenweise zugegeben. Nach 10 min wird eine Lösung von 0.409 g (2.05 mmol) Me₃SnCl in 5 ml THF bei Raumtemperatur zugetropft und die Reaktionslösung wird für 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit 7 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration über eine mit Kieselgur gepackte Fritte wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der farblose Feststoff wird für 1 h im HV entfernt. Ausbeute: 0.957 g (1.93 mmol, 96.4%). Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle können bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

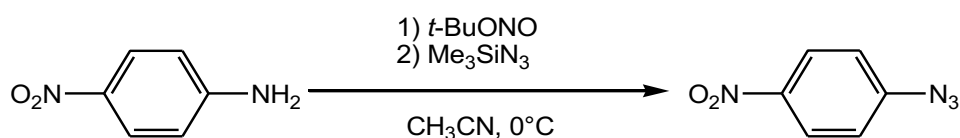
Smp.: 80 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: 58.07 (58.463), 9.54 (9.134), 2.82 (2.594). **¹H-NMR** (296.9 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.13 (s, 9 H, ²*J*{¹H-²⁹Si} = 6.2 Hz, Si(CH₃)₃), 0.26 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 51.0 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 53.3 Hz, Sn(CH₃)₃), 1.27 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.47 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 7.31 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 0.27 (s, 18 H, ²*J*{¹H-²⁹Si} wurde nicht beobachtet, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 50.4 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 52.7 Hz, Si(CH₃)₃ und Sn(CH₃)₃), 1.32 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.58 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 7.52 (s, 2 H, arom. CH); (298.2 K, THF-d₈, 300.13 MHz): 0.13 (s, 9 H, ²*J*{¹H-²⁹Si} = 6.0 Hz, Si(CH₃)₃), 0.28 (s, 9 H, ²*J*{¹H-¹¹⁹Sn} = 53.4 Hz, ²*J*{¹H-¹¹⁷Sn} = 51.6 Hz, 1.27 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.49 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 7.34 (s, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): -0.6 (s, ¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 370 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 387 Hz, Sn(CH₃)₃), 4.7 (s, Si(CH₃)₃), 31.7 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.8 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.2 (s, *o*-C(CH₃)₃), 38.4 (s, *o*-C(CH₃)₃), 125.0 (s, arom. CH), 143.9 (s, arom. C), 146.5 (s, arom. C), 148.2 (s, arom. C); (298.2 K, Benzol-d₆, 75.5 MHz): -0.4 (s, ¹*J*{¹³C-¹¹⁷Sn} = 369 Hz, ¹*J*{¹³C-¹¹⁹Sn} = 387 Hz, Sn(CH₃)₃), 5.0 (s, Si(CH₃)₃), 32.0 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.9 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.5 (s, *o*-C(CH₃)₃), 38.6 (s, *o*-C(CH₃)₃), 125.3 (s, arom. CH), 144.2 (s, arom. C), 146.5 (s, arom. C), 148.4 (s, arom. C). **²⁹Si-INEPT-NMR** (296.8 K, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): 2.5 (m); (298.2 K, Benzol-d₆, 59.6 MHz): 2.7 (m). **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (298.2 K, Benzol-d₆, 111.85 MHz): 53.7 (s). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): ν = 3070 (w), 2958 (s), 2949 (2), 2904 (m), 2866 (m), 1622 (w), 1603 (w), 1551 (w), 1462 (w), 1406 (m), 1391 (m), 1360 (m), 1283 (w), 1263 (m), 1250 (s), 1221 (m), 1182 (s), 1146 (m), 1109 (m), 1020 (w), 926 (m), 914 (m), 891 (s), 837 (s), 770 (s), 756 (s), 721 (m), 702 (m), 679 (m), 656 (m), 644 (m), 623 (m), 536 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 10 Scans, cm⁻¹): ν = 3071 (1), 2953 (3), 2905 (6), 1606 (1), 1471 (1), 1407 (1), 1285 (1), 1265 (1), 1203 (2), 1192 (3), 1148 (2), 1110 (1), 934 (1), 916 (1), 847 (1), 821 (3), 703 (2), 680 (1), 647 (1), 639 (1), 626 (2), 569 (2), 539 (3), 509 (10), 456 (1), 406 (1), 304 (1), 189 (3), 177 (3), 150 (3), 126 (4), 100 (3), 80 (4).

5.3.40 Reaktion von Mes**N*(SiMe₃)(SnMe₃) (22) mit BiCl₃



0.030 g (0.10 mmol) BiCl_3 und 0.010 g (0.02 mmol) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$ werden als Feststoffe vermischt und in ein NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wird in 0.5 ml THF-d_8 gelöst und die Reaktion mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt (alle 6 h ein Spektrum gemessen). Es wird keine Reaktion beobachtet und auch nach vier Tagen ist immer noch der Ausgangsstoff **22** unverändert nachweisbar. Es bildet sich keine neue Spezies.

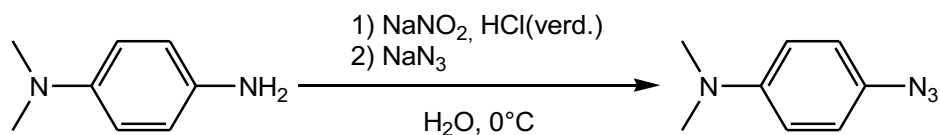
5.3.41 Darstellung von 1-Azido-4-nitrobenzol (**23**)



Die Synthese folgt einer Literaturvorschrift.^[103] In 5 ml Acetonitril werden 0.414 g (3.00 mmol) 1-Amino-4-nitrobenzol gelöst und 0.361 g (3.50 mmol) reines $t\text{-BuONO}$ bei 0°C zugetropft. Zu der entstandenen Suspension werden nach 5 min Rühren bei 0°C 0.403 g (3.50 mmol) Me_3SiN_3 zugetropft. Dabei kommt es zu einer starken Gasentwicklung. Das Kältebad wird nach der vollständigen Zugabe entfernt und die Reaktionslösung noch 1 h bei Raumtemperatur gelöst. Aus der konzentrierten Reaktionslösung wachsen nach etwa 1 h bei 5°C Kristalle. Der Überstand wird abgenommen und verworfen. Nach Trocknen im HV erhält man 0.300 g (1.83 mmol, 60.9%) 1-Azido-4-nitrobenzol (**23**) als orangen Feststoff.

Smp.: 71°C (Lit.: $70 - 71^\circ\text{C}$).^[102] **^1H -NMR** (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): 6.27 (m, 2 H, arom. **CH**), 7.73 (m, 2 H, arom. **CH**). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3113$ (m), 3105 (m), 3080 (m), 3068 (m), 2403 (m), 2258 (m), 2119 (s), 2085 (s), 1605 (m), 1589 (s), 1512 (s), 1489 (s), 1444 (m), 1419 (m), 1367 (w), 1338 (s), 1327 (s), 1298 (m), 1286 (s), 1174 (s), 1153 (m), 1128 (s), 1117 (s), 1107 (s), 1009 (m), 972 (m), 949 (m), 926 (m), 891 (m), 845 (s), 820 (s), 810 (s), 769 (m), 744 (s), 698 (s), 681 (s), 625 (s), 559 (s), 526 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 10 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3213$ (1), 3117 (2), 3082 (4), 2134 (1), 1608 (1), 1592 (2), 1525 (1), 1339 (6), 1303 (4), 1285 (5), 1183 (3), 1106 (4), 866 (10), 809 (3), 748 (2), 702 (2), 632 (1), 563 (1), 342 (3), 311 (3), 235 (2), 181 (2), 150 (4), 74 (10).

5.3.42 Darstellung von 1-Azido-4-*N,N*-dimethylaminobenzol (**24**)

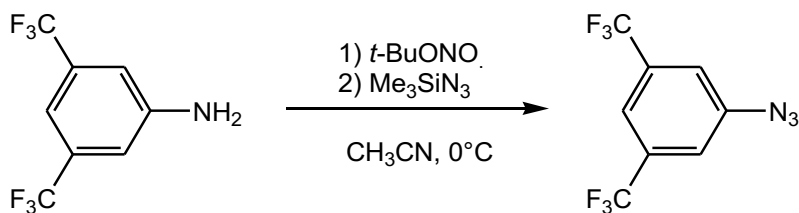


Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[102] In 20 ml 2 M HCl werden 1.362 g (10.00 mmol) 1-Amino-4-dimethylaminobenzol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden langsam 0.759 g (11.00 mmol) NaNO₂ in 10 ml dest. Wasser zugetropft, sodass die Temperatur der Reaktionslösung nie 5 °C übersteigt (ca. 45 min). Nach der vollständigen Zugabe wird die nun dunkelgrüne Reaktionslösung mit 0.678 g (6.78 mmol) CaCO₃ versetzt und auf ca. pH 7 abgestumpft. Über einen Zeitraum von 10 min werden 0.780 g (12.00 mmol) NaN₃ in 10 ml dest. Wasser zugetropft. Die Reaktionslösung wird noch 45 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die wässrige Reaktionslösung drei Mal mit je 20 ml Et₂O extrahiert und die vereinigten org. Phasen einmal mit 20 ml dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird der zurückbleibende, schwarz-braune Feststoff im dynam. Vakuum bei 10⁻³ mbar und 50 °C sublimiert. Man erhält 1.115 g (6.87 mmol, 68.7%) 1-Azido-4-dimethylaminobenzol (**24**) als gelben Feststoff.

Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Benzollösung durch langsames Abkühlen von 50 °C auf Raumtemperatur erhalten werden.

Smp.: 43.9 °C (Lit. 43 – 44 °C).^[102] **CHN** ber. (gef.) in %: C 59.24 (59.527), H 6.21 (6.057), 34.54 (33.739). **¹H-NMR** (300.0 K, Benzol-d₆, 500.13 MHz): 2.41 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.39 (m, 2 H, arom. CH), 6.84 (m, 2 H, arom. CH). **¹³C{¹H}-NMR** (299.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 40.7 (s, N(CH₃)₂), 114.4 (s, arom. CH), 120.4 (s, arom. CH), 148.9 (s, arom. C), eine Resonanz nicht beobachtet. **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3242 (w), 3209 (w), 3036 (w), 2991 (w), 2891 (m), 2858 (m), 2806 (m), 2582 (w), 2567 (w), 2486 (w), 2415 (w), 2326 (w), 2260 (w), 2118 (s), 2089 (s), 2029 (m), 2017 (m), 1855 (m), 1732 (w), 1606 (m), 1566 (m), 1508 (s), 1443 (s), 1414 (m), 1352 (s), 1323 (m), 1288 (s), 1227 (s), 1192 (s), 1167 (s), 1126 (s), 1063 (s), 1003 (m), 945 (s), 920 (m), 835 (m), 810 (s), 804 (s), 727 (s), 704 (m), 636 (m), 611 (s).

5.3.43 Darstellung von 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**)



Die Synthese folgt einer Literaturvorschrift.^[103] In 10 ml Acetonitril werden 1.146 g (5.00 mmol) 1-Amino-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol gelöst und bei 0 °C werden 0.567 g (5.50 mmol) *t*-BuONO zugetropft. Nach 5 min Rühren bei 0 °C werden 0.634 g (5.50 mmol) Me₃SiN₃ und die Reaktionslösung anschließend noch 1 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl in 10 ml Toluol einkondensiert. Man erhält 0.500 g (1.96 mmol, 39.2%) 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**).

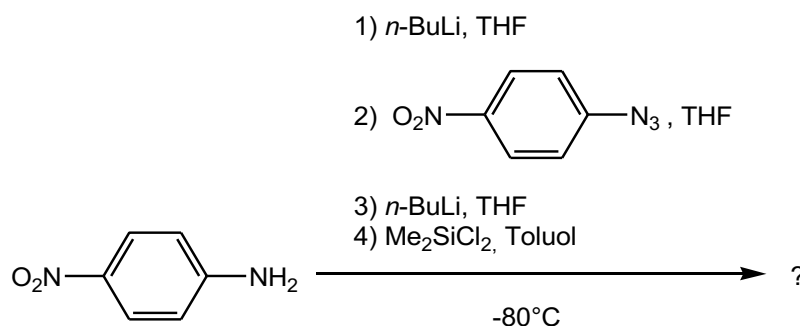
Nach dem Abkondensieren von **25** bleibt ein Feststoff zurück. Nach Rekristallisation aus Benzol erhält man einige für die Einkristallstrukturanalytik geeignete, farblose Kristalle (0.036 g, 0.08 mmol, 11.1%) von einem 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-substituierten Triazen (**25b**).

25 ¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 7.49 (breit (m), 2 H, *o*-CH), 7.67 (breit (m), 1 H, *p*-CH). ¹³C{¹H}-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 119.1 (breit (m), arom. *p*-CH), 120.0 (breit (m), arom. *o*-CH), 123.5 (q, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 272 Hz, CF₃), 133.7 (q, ²J(¹³C-¹⁹F) = 34 Hz, C(CF₃)), 143.2 (s, *i*-C). ¹⁹F{¹H}-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -63.6 (s). IR (ATR-IR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3240 (w), 3099 (w), 3070 (w), 2197 (w), 2173 (w), 2166 (w), 2112 (s), 2040 (w), 2025 (w), 1624 (w), 1516 (w), 1466 (m), 1437 (w), 1365 (s), 1325 (w), 1273 (s), 1173 (s), 1124 (s), 1109 (s), 1093 (s), 1047 (m), 1001 (w), 960 (w), 930 (w), 906 (s), 897 (m), 879 (s), 847 (s), 812 (w), 769 (w), 741 (w), 731 (w), 723 (w), 694 (s), 681 (s), 625 (w), 611 (w), 588 (w), 575 (w), 536 (m). Raman (633 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 10 Scans, cm⁻¹): ν = 3329 (1), 3100 (1), 3068 (1), 3053 (1), 2119 (1), 1618 (4), 1486 (3), 1476 (3), 1457 (3), 1430 (5), 1371 (5), 1325 (1), 1286 (4), 1266 (2), 1230 (1), 1191 (2), 1136 (1), 1110 (1), 1094 (1), 1047 (1), 1001 (10), 982 (1), 930 (1), 908 (1), 846 (1), 765 (1), 740 (2), 724 (1), 695 (1), 613 (1), 575 (1), 524 (1), 483 (1), 413 (1), 399 (1), 364 (1), 312 (1), 289 (2), 278 (3), 237 (2), 206 (4), 188 (1), 155 (4), 105 (6), 78 (6).

25b Smp.: 136 °C. CHN ber. (gef.) in %: C 40.95 (41.079), H 1.50 (1.624), N 8.96 (8.952). ¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 7.76 (s, 2 H, *p*-CH), 7.91 (s, 4 H, *o*-CH), 10.06 (breit, 1 H, NH). ¹³C{¹H}-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 75.46 MHz): 119.3 (breit), 123.5 (q, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 273 Hz, CF₃), 133.1 (q, ²J(¹³C-¹⁹F) = 34 Hz, C(CF₃)). ¹⁹F{¹H}-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -63.5 (s). IR (ATR-IR, 32 Scans, cm⁻¹): ν = 3327 (w), 3093 (w), 3064 (w), 2989 (w), 2901 (w), 2118 (w), 1628 (m), 1620 (m), 1551 (w), 1514 (m), 1483 (w), 1454 (w), 1392 (w), 1365 (s), 1344 (w), 1325 (w), 1275 (s), 1232 (m), 1186 (s), 1159 (s), 1115 (s), 1107 (s), 1001 (s), 960 (m), 947 (m), 928 (s), 901 (s), 879 (s), 845 (s), 729 (m), 700 (s), 692 (s), 681 (s), 638 (m), 625 (m), 590 (m), 567 (s). Raman (633 nm, Akkumulationszeit: 5 s, 20 Scans, cm⁻¹): ν = 3329 (2), 3098 (2), 1664 (1), 1620 (5), 1609 (3), 1485 (6), 1477 (6), 1455 (4), 1430 (10), 1372 (3), 1330 (1), 1305 (1), 1294 (1), 1281 (2), 1233 (1), 1191 (3), 1124

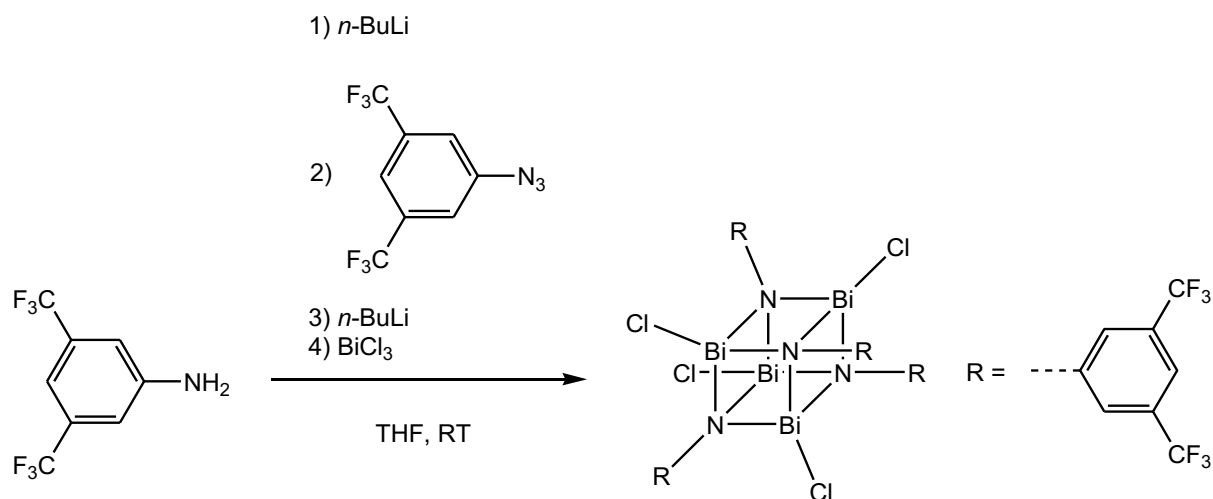
(1), 1108 (1), 1089 (1), 1001 (4), 930 (1), 883 (1), 847 (1), 800 (1), 765 (2), 730 (1), 693 (1), 682 (1), 672 (1), 658 (1), 639 (1), 627 (1), 618 (1), 589 (1), 508 (1), 483 (1), 414 (1), 407 (1), 368 (1), 305 (2), 234 (1), 213 (1), 167 (1), 96 (1).

5.3.44 Reaktion von Lithium-1-amido-4-nitrobenzol mit 1-Azido-4-nitrobenzol (**23**), *n*-BuLi und Me₂SiCl₂



In 2 ml THF werden 0.069 g (0.50 mmol) 1-Amino-4-nitrobenzol gelöst und bei -80°C werden 0.22 ml (0.55 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugetropft. Nach 10 min Rühren bei dieser Temperatur werden 0.090 g (0.55 mmol) 1-Azido-4-nitrobenzol (**23**) in 2 ml THF zugetropft. Nach weiteren 45 min bei -80°C werden weitere 0.40 ml (1.00 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Von der dunklen Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im HV bei Raumtemperatur entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird bei -80°C in 5 ml Toluol aufgenommen und unter Rühren werden 0.194 g (1.50 mmol) Me₂SiCl₂ zugetropft. Die Reaktionslösung wird über 3 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und für 8 h bei 5°C gelagert. Es fällt ein Feststoff aus, der sich nicht röntgenographisch vermessen lässt und von dem auch kein Raman-Spektrum aufgenommen werden kann. Durch ¹H- und ²⁹Si-INEPT-NMR-spektroskopische Untersuchungen wird im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet und im ²⁹Si-INEPT-Spektrum wird keine Resonanz beobachtet.

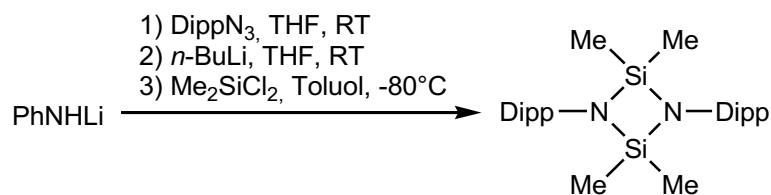
5.3.45 Reaktion von Lithium-1-amido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol mit 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**), *n*-BuLi und BiCl₃



Zu einer gerührten Lösung von 0.229 g (1.00 mmol) 1-Amino-3,5-Bis(trifluoromethyl)benzol werden bei Raumtemperatur 0.42 ml (1.05 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur werden 5 ml (1.00 mmol) einer 0.2 M Lösung von 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**) zugetropft und nach weiteren 20 min 0.6 ml (1.5 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung. Die dunkle Reaktionslösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml *n*-Hexan und viermaliges Rückkondensieren gewaschen, sowie anschließend für 30 min im HV getrocknet. Der Rückstand wird in 2 ml THF aufgenommen und bei –80 °C zu einer Lösung von 0.376 g (1.20 mmol) BiCl₃ in 2 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird noch für 30 min bei –80 °C gerührt und dann wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der braune Rückstand wird in 3 ml Toluol aufgenommen und über eine mit Kieselgur gepackte Fritte (F4) filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Feststoff in 2 ml Benzol aufgenommen und zentrifugiert. Das zentrifugat wird konzentriert und nach einer Woche bei Raumtemperatur bilden sich große, gelbe Blöcke von **26**. Ausbeute: 0.069 g (0.04 mmol, 4%).

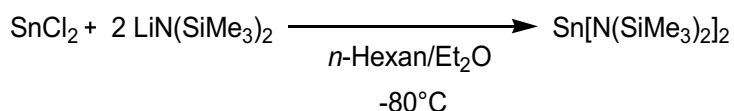
¹H-NMR (298.2 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 6.78 (m, 8 H, *o*-CH), 7.45 (breit, 4 H, *p*-CH).
¹⁹F{¹H}-NMR (298.2 K, Benzol-d₆, 282.38 MHz): –62.8 (s).

5.3.46 Reaktion von Lithium-1-amido-benzol mit DippN₃, *n*-BuLi und Me₂SiCl₂



0.050 g (0.50 mmol) PhN(H)Li werden in 2 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur wird eine 0.45 M Lösung von DippN₃ (1.3 ml, 0.60). Die Reaktionsmischung wird für 15 min gerührt bevor 0.24 ml (0.60 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft werden. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel von der gelben Suspension im HV entfernt. Der Feststoff wird in 2 ml Toluol suspendiert und auf –80 °C gekühlt. Es werden 0.200 g (1.55 mmol) Me₂SiCl₂ zugetropft und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird für 8 h gerührt und anschließend über eine mit Kieselgur gepackte Fritte (F4) filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt wobei ein gelbes Öl zurückbleibt. Flüchtige Bestandteile werden bei 100 °C und im dynam. HV (10^{–3} mbar) über ein Krümmrohr abdestilliert. Aus dem Sumpf kristallisieren beim Abkühlen auf RT farblose Kristalle von [DippNSiMe₂]₂ (**27**).

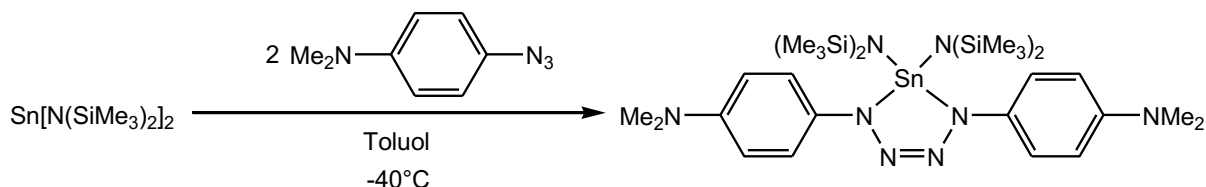
5.3.47 Darstellung von Sn[N(SiMe₃)₂]₂



Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[126,127] In 2 ml Et₂O werden 1.910 g (10.10 mmol) SnCl₂ suspendiert und bei –80 °C wird eine Lösung von 3.347 g (20.00 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 50 ml *n*-Hexan zügig zugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h im Kältebad gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 1.5 h gerührt. Die Suspension wird über eine mit Kieselgur gepackte Fritte (F4) filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand über ein Krümmrohr im dynam. Vakuum (10^{–3} mbar) bei 120 °C destilliert. Man erhält 3.867 g (8.80 mmol, 88.0%) Sn[N(SiMe₃)₂]₂ als gelb-orangen Feststoff.

¹H-NMR (298.3 K, Benzol-d₆, 300.13 MHz): 0.30 (s, 18 H, ²*J*(¹H-²⁹Si) = 6.4 Hz, Si(CH₃)₃). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, Benzol-d₆, 75.47 MHz): 6.1 (s, ¹*J*(¹³C-²⁹Si) = 55 Hz, Si(CH₃)₃). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298.2 K, Benzol-d₆, 59.62 MHz): -2.0 (m). **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (298.2 K, Benzol-d₆, 111.88 MHz): 768 (breit). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{–1}): ν = 2947 (m), 2895 (w), 1429 (w), 1398 (w), 1290 (w), 1244 (s), 1180 (w), 916 (s), 879 (s), 827 (s), 812 (s), 775 (s), 752 (s), 706 (m), 690 (s), 661 (s), 621 (s), 613 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 20 Scans, cm^{–1}): ν = 2953 (6), 2897 (8), 1440 (4), 1408 (4), 1262 (4), 1245 (4), 848 (3), 830 (3), 787 (3), 738 (3), 705 (2), 675 (4), 625 (8), 485 (3), 394 (10), 359 (6), 263 (3), 243 (4), 226 (5), 202 (5).

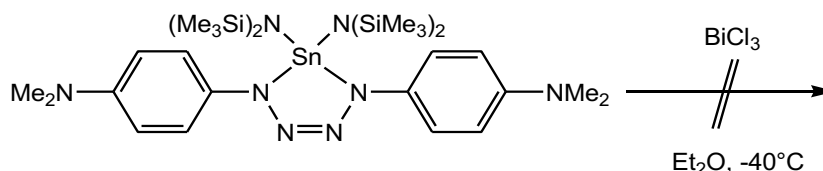
5.3.48 Darstellung von 2,5-Bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,1-bis-(hexamethylsilazido)-2,3,4,5-tetraza-1-stannol (**26**)



Die Reaktion wird analog zur Synthese mit 1-Azido-2,6-diethylbenzol nach *Meller* et al. durchgeführt.^[101] In 10 ml Toluol werden 1.758 g (4.00 mmol) $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ gelöst und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von 1.298 g (8.00 mmol) 1-Azido-4-dimethylaminobenzol in 10 ml Toluol über 5 min zugetropft. Die dunkle Reaktionslösung wird erst für 45 min im Kältebad gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich noch 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Filtration (F4) wird bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Durch fraktionierte Kristallisation, waschen mit jeweils 0.2 ml *n*-Hexan und Trocknen im HV erhält man 1.741 g (2.37 mmol, 59.1%) **26** als gelbe Kristalle.

Smp.: $104\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: C 45.70 (45.362), H 7.67 (6.564), N 15.23 (15.324). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, Benzol- d_6 , 300.13 MHz): 0.30 (s, 18 H, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.2\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.52 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.74 (m, 2 H, arom. CH), 7.68 (m, 2 H, arom. CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (299.0 K, Benzol- d_6 , 75.48 MHz): 5.8 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 56\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 41.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 114.1 (s, arom. CH), 122.9 (s, arom. CH), 138.6 (s, arom. C), 148.3 (s, arom. C). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (298.2 K, Benzol- d_6 , 59.63 MHz): 8.5 (m). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.3 K, Benzol- d_6 , 111.85 MHz): -215 (s). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3074$ (w), 3045 (w), 2949 (w), 2893 (w), 2883 (w), 2837 (w), 2791 (w), 1610 (w), 1566 (w), 1510 (s), 1477 (w), 1441 (m), 1406 (w), 1342 (w), 1277 (m), 1265 (m), 1252 (s), 1217 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1122 (w), 1057 (w), 1020 (m), 997 (m), 960 (m), 949 (m), 895 (s), 877 (s), 833 (s), 818 (s), 796 (s), 756 (s), 719 (s), 673 (s), 634 (m), 619 (m), 592 (m), 534 (m).

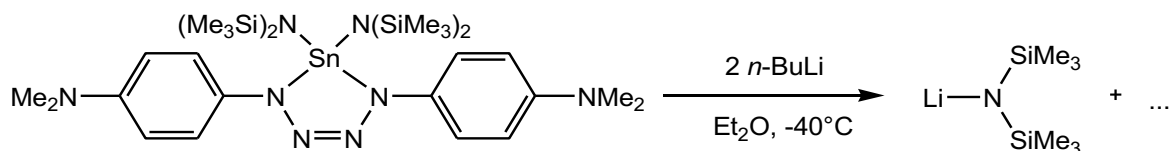
5.3.49 Reaktion von **26** mit BiCl_3



In 5 ml Et_2O werden 0.331 g (0.45 mmol) **26** gelöst und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension von 0.158 g (0.50 mmol) BiCl_3 getropft. Die Reaktionslösung wird über 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit 5 ml Toluol extrahiert. Nach einer Filtration (F4) wird das Filtrat konzentriert und über 8 h bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es entstehen Kristalle von **26** (per Zellbestimmung identifiziert) und auch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Untersuchungen der

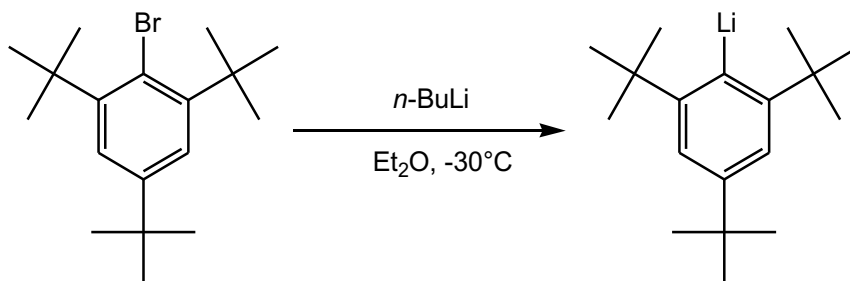
Bulk-Phase zeigen hauptsächlich **26** neben geringen Mengen an nicht weiter identifizierten Verunreinigungen.

5.3.50 Reaktion von **26** mit *n*-BuLi



Zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 0.184 g (0.25 mmol) **26** in 3 ml Et₂O werden 0.2 ml (0.50 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Nach 1 h im Kältebad wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wird konzentriert und über 8 h bei -24 °C gelagert. Es entstehen farblose Kristalle von LiN(SiMe₃)₂ • Et₂O (über Zellbestimmung identifiziert). Kristallisation aus THF liefert das entsprechende THF-Addukt. Laut ¹H-NMR-Spektrum verbleibt eine komplexe Mischung in der Mutterlauge.

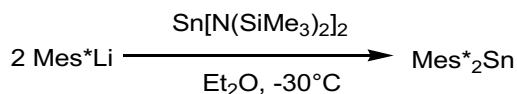
5.3.51 Darstellung von Mes*Li



Zu einer auf -40 °C gekühlten Suspension von 2.190 g (6.73 mmol) 1-Bromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol in 20 ml Et₂O werden 2.76 ml (6.90 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Die nun klare, Sekt-farbene Lösung wird über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird für 30 min im HV getrocknet, mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert, filtriert (F4) und drei Mal rückkondensiert. Der farblose Rückstand wird für 30 min im HV getrocknet. Ausbeute: 1.100 g (4.36 mmol, 64.8%).

¹H-NMR (298.2 K, THF-d₈, 300.13 MHz): 1.24 (s, 9 H, *p*-C(CH₃)₃), 1.29 (s, 18 H, *o*-C(CH₃)₃), 6.97 (s, 2 H, arom. CH).

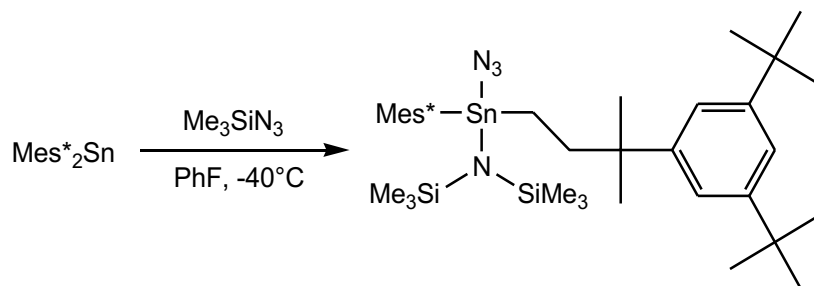
5.3.52 Darstellung von Mes*₂Sn



Die Synthese entspricht einer modifizierten Literaturvorschrift.^[107] In 10 ml Et₂O werden 1.100 g (4.36 mmol) Mes*Li gelöst und zu einer Lösung von 0.958 g (2.18 mmol) Sn[N(SiMe₃)₂]₂ zugetropft. Die entstandene, dunkelrote Reaktionslösung wird für 2.5 h gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Über ein Krümmrohr wird im dynam. Vakuum (10⁻³ mbar) bei 70 °C über 4 h LiN(SiMe₃)₂ absublimiert (LiN(SiMe₃)₂ verworfen). Der Rückstand wird mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Toluol kristallisiert. In einer ersten Fraktion werden nur farblose Plättchen von LiN(SiMe₃)₂ erhalten (verworfen). Der Überstand wird abgetrennt und das Lösungsmittel im HV entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird direkt für Folgereaktionen verwendet.

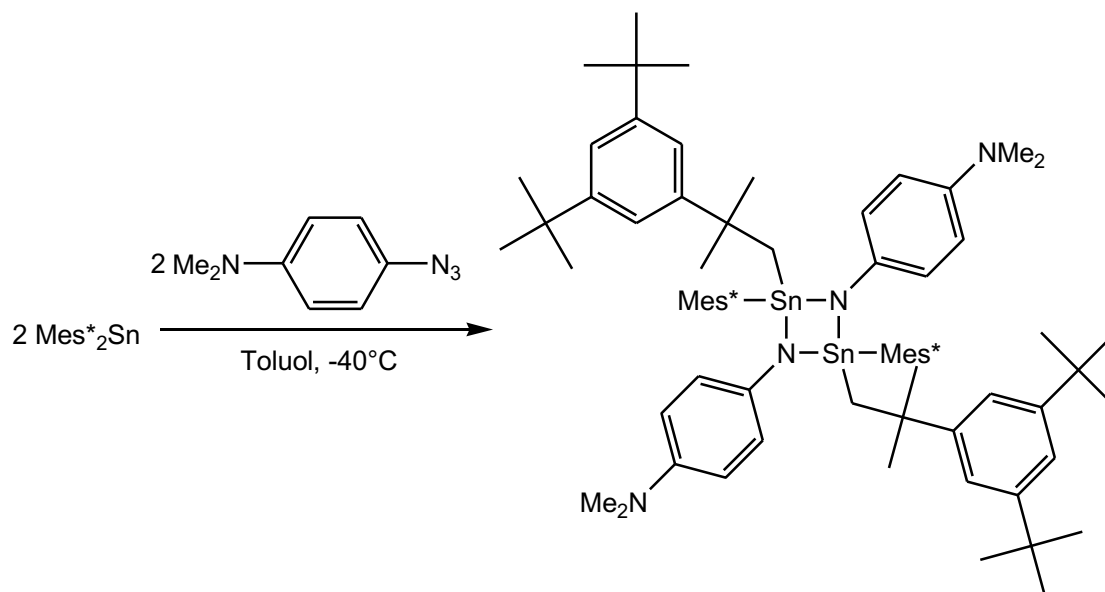
Aus *n*-Hexan können neben farblosen Kristallen von LiN(SiMe₃)₂ • THF auch rote Kristalle von Mes*₂Sn erhalten werden (per Zellbestimmung identifiziert). Die im ¹H-NMR beobachteten Resonanzen stimmen mit den von *Weidenbruch* et al überein, aber auch diese Arbeitsgruppe muss ein Gemisch erhalten haben.

5.3.53 Reaktion von Mes*₂Sn mit Me₃SiN₃



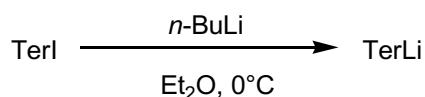
Zu einer Lösung von Mes*₂Sn (s. oben) in 5 ml Fluorobenzol werden 0.576 g (5.00 mmol) Me₃SiN₃ bei -40 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird 30 min im Kältebad gerührt und dann 1 h bei Raumtemperatur. Die kurz nach der vollständigen Zugabe einsetzende Gasentwicklung ist dann beendet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach einer Filtration über eine mit Kieselgur gepackte Fritte (F4) wird die Lösung konzentriert und bei -24 °C für eine Woche gelagert. Es entstehen farblose Kristalle der Amino-Azido-Diorganostannans **29** neben einem farblosen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum wird eine komplexe Mischung beobachtet, die sich nicht trennen ließ.

5.3.54 Reaktion von Mes^*_2Sn mit 1-Azido-4-dimethylaminobenzol (**24**)



Zu einer Lösung von Mes^*_2Sn (s. oben) in 2 ml Toluol wird bei -40°C eine Lösung von 0.243 g (1.50 mmol) 1-Azido-4-dimethylaminobenzol (**24**) in 2 ml Toluol zugetropft. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und noch für 2.5 h gerührt. Anschließend wird die dunkelrote Lösung filtriert (F4) und konzentriert. Es entstehen bei 5°C nach 3 h erste Kristallite. Es kann durch konzentrieren des Überstands noch eine zweite Fraktion gewonnen werden. Im Überstand befindet sich nach ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein komplexes Produktgemisch (verworfen). Man erhält nach dem Trocknen der vereinigten Produktfraktionen ca. 40 mg von **30** als farblosen Feststoff.

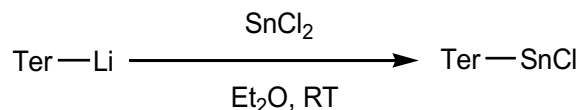
5.3.55 Darstellung von TerLi



In 20 ml Et_2O werden 2.353 g (5.34 mmol) TerI suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dazu werden 2.2 ml (5.50 mmol) 2.5 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung getropft. Die nun klare, goldene Lösung wird für 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff für 30 min im HV getrocknet. Man erhält 1.678 g (5.24 mmol, 98.1%) TerLi als farblos bis leicht gelblichen Feststoff. (Über ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Reinheit $>95\%$, allerdings zersetzt sich TerLi langsam in THF-d_8 , weshalb die Reinheit nicht präzise bestimmt werden kann.)

^1H -NMR (298.2 K, THF-d_8 , 300.13 MHz): 2.07 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 2.23 (s, 6 H, $o\text{-CH}_3$), 6.57 (m, 2 H, $m\text{-CH}$), 6.79 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.88 (s, 1 H, $p\text{-CH}$).

5.3.56 Darstellung von *TerSnCl*

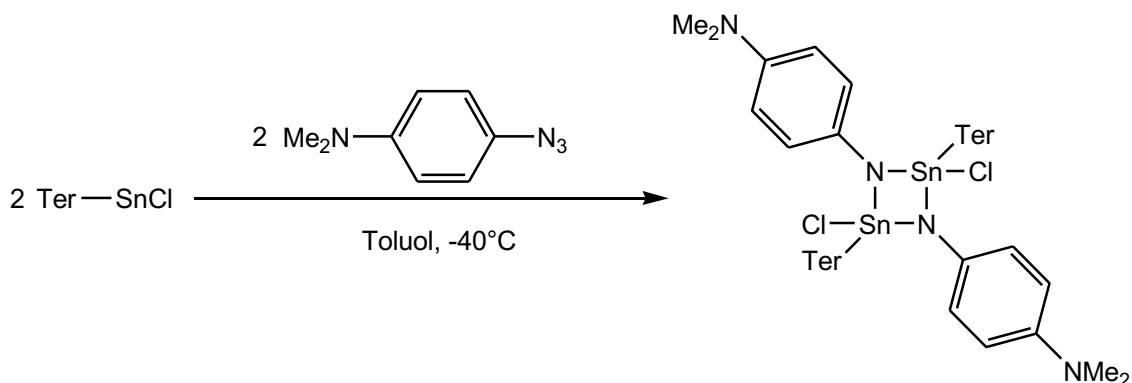


Die Reaktion folgt einer Literatursynthesevorschrift.^[110] Eine Lösung von 1.678 g (5.24 mmol) *TerLi* in 20 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur über ca. 10 min zu einer intensiv gerührten Suspension von 1.043 g (5.50 mmol) SnCl_2 in 20 ml Et_2O zugetropft. Die violette Reaktionslösung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Von der nun orangen Lösung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Nach einer Filtration über eine mit Kieselgur gepackten Fritte (F4) wird bis zur einsetzenden Kristallisation konzentriert. Durch fraktionierte Kristallisation bei 5 °C erhält man 1.083 g (2.32 mmol, 44.2%) *TerSnCl* als gelbe Kristallblöcke.

Durch fraktionierte Kristallisation erhält man in den späteren Fraktionen geringe Mengen von verschiedenen Zinn-Clustern. Die Strukturen konnten bis zum Ende dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden und weitere Analytik war nicht möglich, da die Zinn-Cluster (rot bzw. orange) nur per *Crystal-Picking* aus *TerSnCl* (Bulk-Phase, gelb) isoliert wurden.

Smp.: 204 °C (Zers.; Lit.: 186 °C).^[110] **CHN** ber (gef.) in %: C 61.64 (61.520), H 5.39 (5.295). **¹H-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 2.10 (s, 12 H, *o-CH*₃), 2.33 (s, 6 H, *p-CH*₃), 6.91 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 7.07 (m, 2 H, *m-CH*), 7.44 (m, 1 H, *p-CH*). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 21.6 (s, CH_3), 21.9 (s, CH_3), 125.8 (s, arom. C), 128.7 (s, arom. C), 129.5 (arom. CH), 130.0 (arom. CH), 137.4 (s., arom. C), 137.5 (s, arom. C), 138.4 (s, arom. C), 147.2 (s, arom. C). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3032 (w), 3003 (w), 2968 (w), 2937 (w), 2914 (w), 2850 (w), 2725 (w), 1610 (m), 1570 (w), 1556 (m), 1477 (m), 1437 (s), 1373 (s), 1302 (w), 1284 (m), 1257 (w), 1242 (w), 1234 (m), 1173 (m), 1155 (m), 1095 (m), 1082 (m), 1030 (m), 1016 (m), 966 (m), 904 (m), 887 (m), 854 (s), 843 (s), 800 (s), 779 (m), 733 (s), 694 (s), 660 (m), 586 (s), 571 (s), 561 (s), 548 (s). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 10 s, 20 Scans, cm^{-1}): ν = 3113 (1), 3046 (2), 3037 (2), 3014 (1), 3004 (2), 3000 (2), 2973 (1), 2918 (3), 2857 (1), 2733 (1), 2727 (1), 1612 (2), 1565 (1), 1557 (1), 1476 (1), 1430 (1), 1386 (1), 1376 (3), 1303 (4), 1285 (1), 1258 (1), 1238 (1), 1173 (1), 1165 (1), 1097 (1), 1019 (1), 1002 (1), 945 (1), 744 (1), 735 (1), 695 (1), 583 (2), 575 (4), 561 (4), 525 (2), 510 (1), 466 (1), 457 (1), 412 (2), 348 (1), 340 (1), 287 (1), 256 (3), 229 (3), 156 (1), 99 (10).

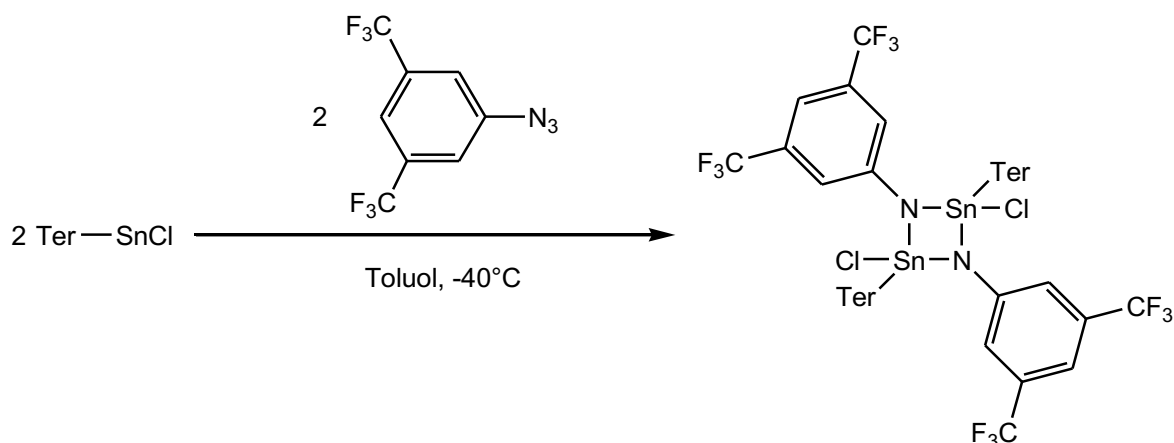
5.3.56 Reaktion von TerSnCl mit 1-Azido-4-*N,N*-dimethylaminobenzol (**24**)



Zu einer gerührten Lösung von 0.234 g (0.50 mmol) TerSnCl in 4 ml Toluol wird bei -40°C eine Lösung von 0.162 g (1.00 mmol) 1-Azido-4-dimethylaminobenzol (**24**) in 3 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird über 1 h im Kältebad gerührt (Gasentwicklung ist dann beendet) und anschließend konzentriert. Bei 5°C fällt nach 8 h ein Feststoff aus. Der braune Überstand wird verworfen, der Rückstand mit 1 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Nachdem der Feststoff aus heißem Benzol (ca. 50°C) umkristallisiert wird erhält man in zwei Fraktionen 0.080 g (0.06 mmol, 12.5%) **31** als Benzol-Solvat.

Smp.: 227.7°C . **CHN** ber. (gef.) in %: C 63.87 (63.294), H 5.86 (5.638), N 4.65 (4.354). **^1H -NMR** (298.2 K, THF- d_8 , 300.13 MHz): 1.73 (s, 24 H (Integral zu groß durch nicht deuteriertes THF in THF- d_8 ; chem. Verschiebung ist ebenfalls 1.73), *o*-CH₃), 2.16 (s, 12 H, CH₃), 2.88 (s, 12 H, CH₃), 6.12 (m, 4 H, arom. CH aus 4-Dimethylaminophenyl), 6.31 (m, 4 H, arom. CH aus 4-Dimethylaminophenyl), 6.50 (s, 8 H, C₆H₂(CH₃)₃), 6.87 (m, 4 H, *m*-CH), 7.30 (s, 3 H, $\frac{1}{2}$ C₆H₆), 7.42 (m, 2 H, *p*-CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, THF- d_8 , 75.48 MHz): 21.7 (s, *p*-CH₃), 21.9 (s, CH₃), 42.3 (s, CH₃), 114.9 (arom. CH aus 4-Dimethylaminophenyl), 124.1 (arom. CH aus 4-Dimethylaminophenyl), 129.2 (s, C₆H₆), 129.6 (s, C₆H₂(CH₃)₃), 130.8 (s, *m*-CH), 132.4 (s, *p*-CH), 136.7 (s, arom. C), 138.1 (s, arom. C), 139.3 (s, arom. C), 144.1 (s, arom. C), 145.2 (s, arom. C), 146.5 (s, arom. C), 150.2 (s, arom. C). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, THF- d_8 , 111.89 MHz): -151 (s). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3088$ (w), 3059 (w), 3018 (w), 2974 (w), 2947 (w), 2912 (m), 2875 (w), 2850 (w), 2831 (w), 2785 (w), 2733 (w), 1610 (w), 1568 (w), 1502 (s), 1477 (m), 1444 (s), 1377 (m), 1325 (w), 1315 (w), 1294 (w), 1263 (s), 1209 (m), 1180 (m), 1161 (m), 1132 (m), 1088 (w), 1055 (m), 1032 (m), 1011 (w), 987 (w), 945 (m), 912 (w), 881 (s), 847 (s), 810 (s), 802 (s), 775 (m), 731 (s), 704 (m), 692 (s), 679 (s), 625 (m), 590 (m), 573 (m), 548 (m).

5.3.56 Reaktion von TerSnCl mit 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**)



In 3 ml Toluol werden 0.234 g (0.50 mmol) TerSnCl gelöst und auf -40°C gekühlt. Zu dieser orangenen Suspension werden 5 ml (1.00 mmol) einer 0.2 M Lösung von 1-Azido-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol (**25**) in Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 1 h im Kältebad gerührt (Gasentwicklung ist dann beendet) und auf Raumtemperatur erwärmt. Von der nun gelben, klaren Lösung wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Benzol (ca. 50°C umkristallisiert). Man erhält 0.165 g (0.09 mmol, 37.5%) **32** als fahlgelbe bis farblose Kristalle.

Smp.: 315°C (Zers.). **CHN** ber. (gef.) in %: C 55.32 (55.437), H 4.06 (3.834), N 2.02 (2.647). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, THF-d_8 , 300.13 MHz): 1.72 (s, 24 H (Integral zu groß durch nicht deuteriertes THF in THF-d_8 ; chem. Verschiebung: 1.73), *o-CH*₃), 2.13 (s, 12 H, *p-CH*₃), 6.57 (s, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.79 (m, 4 H, *o-CH* aus 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl), 6.96 (m, 4 H, *m-CH*), 7.28 (m, 2 H, *p-CH* aus 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl), 7.55 (m, 2 H, *p-CH*). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, THF-d_8 , 75.48 MHz): 20.9 (s, *o-CH*₃), 21.7 (s, *p-CH*₃), 114.1 (breit, *p-CH* aus 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl), 122.4 (breit, *o-CH* aus 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl), 124.6 (q, $^1J\{^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}\} = 272\text{ Hz}$, CF_3), 129.9 (s, arom. CH), 131.6 (s, arom. CH), 132.3 (q, $^2J\{^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}\} = 132\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)$), 134.1 (s, arom. CH), 137.0 (s, arom. C), 138.6 (s, arom. C), 139.2 (s, arom. C), 141.6 (s, arom. C), 150.0 (s, arom. C), 154.3 (s, arom. C). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, THF-d_8 , 282.38 MHz): -65.4 (s). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, THF-d_8 , 111.89 MHz): -144 (s). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3030$ (w), 2982 (w), 2951 (w), 2920 (w), 2856 (w), 2783 (w), 2737 (w), 1610 (w), 1601 (w), 1568 (w), 1462 (m), 1448 (m), 1363 (s), 1271 (s), 1171 (s), 1124 (s), 1032 (w), 997 (m), 966 (s), 870 (m), 849 (s), 804 (m), 735 (s), 723 (s), 698 (s), 679 (s), 640 (m), 625 (w), 596 (m), 573 (m), 548 (w). **Raman** (633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\nu = 3122$ (1), 3083 (1), 3065 (1), 3040 (1), 3016 (1), 2922 (2), 2859 (1), 2737 (1), 1613 (1), 1563 (1), 1486 (1), 1441 (1), 1383 (2), 1306 (3), 1286 (1), 1273 (1), 1228 (1), 1181 (1), 1168 (1), 1109 (1), 1100 (1), 1011 (1), 1002 (3), 947 (1), 742 (1), 705 (1), 661 (3), 576 (3), 560 (2), 523 (1), 504 (1), 466 (1), 424 (1), 420 (1), 405 (1), 353 (2), 348 (3), 284 (1), 221 (10), 192 (1), 170 (2), 142 (4), 123 (3), 107 (4), 80 (8).

5.4 Quantenchemische Berechnungen

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation wurden ausgesuchte Verbindungen als isolierte Moleküle in der Gasphase berechnet (bzw. z.T. als Dimere, in denen gegenseitige Koordination zu signifikanten Abweichungen der Strukturparameter führt). Da in den Gasphasen-Berechnungen ansonsten keine intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt werden, kann es zu erheblichen Abweichungen im Vergleich zur kondensierten Phase (Lösung, Festkörper) kommen.

Für alle quantenchemischen Berechnungen wurde das Softwarepaket Gaussian 09 Rev. E.01 verwendet.^[128] Wenn nicht anders vermerkt wurde für alle berechneten Verbindungen eine Strukturoptimierung auf pbe0/def2svp Niveau^[129,130] durchgeführt. Die optimierten Strukturen wurden über eine Frequenzanalyse als Minima auf der Energiehyperfläche bestätigt. Alle NBO-Analysen (NBO = *Natural Bond Orbital*), NLMO-Analysen (NLMO = *Natural Localized Molecular Orbital*) und NRT-Berechnungen (NRT = *Natural Resonance Theory*) wurden mit dem Programmpaket NBO 6.0 durchgeführt.^[131]

Elektronenlokalisationsfunktionen (ELF) wurden mit dem Programm Multiwfm geplottet.^[132]

Für quantenchemische Rechnungen der Zinn-haltigen Verbindungen wurde für Zinn ein Pseudopotential^[133] und entsprechender Basissatz^[134] verwendet.

5.4.1 Berechnungen zur Bindungsstärke von Stickstoff-Silizium- und Stickstoff-Zinn-Bindungen

Um die Bindungsstärke bzw. Dissoziationsenergie der N-Si- und der N-Sn-Bindung abzuschätzen wurden die absoluten Energien der vereinfachten Systeme $\text{H}_3\text{Si-NH}_2$, $\text{H}_3\text{Sn-NH}_2$, $\text{H}_3\text{Si}\cdot$, $\text{H}_3\text{Sn}\cdot$ und $\cdot\text{NH}_2$ berechnet und daraus die Dissoziationsenergie für den homolytischen Bindungsbruch abgeleitet (Tab. 11).

Tabelle 11: Absolute Energien von H₃Si-NH₂, H₃Sn-NH₂, H₃Si•, H₃Sn• und •NH₂

Verbindung	Zustand	Freie Gibbs-Energie [Hartree]
H ₃ Si-NH ₂	¹ A	-347.02811
H ₃ Sn-NH ₂	¹ A	-271.93933
H ₃ Si•	² A ₁	-291.05542
H ₃ Sn•	² A ₁	-216.03596
•NH ₂	² B ₁	-55.80983

pbe1/6-31G(d,p)

Die Berechnung von ΔG°_{298K} der Dissoziationsreaktion wurde nach dem Satz von Hess durchgeführt.^[135]

Allgemein:

$$\Delta G^\circ_{298K}(H_3E/NH_2) = (\Delta G^\circ_{298K}(EH_3) + \Delta G^\circ_{298K}(NH_2)) - \Delta G^\circ_{298K}(H_3E - NH_2)$$

Für N-Si

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298K}(H_3Si/NH_2) &= ((-291.05542 - 55.80983) - (-347.02811))Hartree \\ &= \underline{\underline{+0.16286 Hartree}} \approx \underline{\underline{+428 kJ/mol}} \end{aligned}$$

Für N-Sn

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298K}(H_3Si/NH_2) &= ((-216.03596 - 55.80983) - (-271.93933))Hartree \\ &= \underline{\underline{+0.09354 Hartree}} \approx \underline{\underline{+246 kJ/mol}} \end{aligned}$$

Demnach ist die Stickstoff-Zinn-Bindung um etwa 182 kJ/mol schwächer als die Stickstoff-Silizium-Bindung.

Die Berechnung für den heterolytischen Bindungsbruch erfolgte ganz analog (Tab. 12). Die hierbei erhaltenen Werte für die Dissoziationsenergie sind absolut betrachtet größer, da in der Gasphase geladene Teilchen schlechter gebildet werden als Neutralteilchen.

Tabelle 12: Absolute Energien von H₃Si-NH₂, H₃Sn-NH₂, H₃Si⁺, H₃Sn⁺ und NH₂⁻

Verbindung	Zustand	Freie Gibbs-Energie [Hartree]
H ₃ Si-NH ₂	¹ A	-347.02811
H ₃ Sn-NH ₂	¹ A	-271.93933
H ₃ Si ⁺	¹ A ₁	-290.77969
H ₃ Sn ⁺	¹ A ₁	-215.75465
NH ₂ ⁻	¹ A ₁	-55.77705

pbe1/6-31G(d,p)

Für N-Si

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{298K}(H_3Si/NH_2) &= ((-290.77969 - 55.77705) - (-347.02811))Hartree \\ &= \underline{\underline{+0.47137 Hartree}} \approx \underline{\underline{+1236 kJ/mol}}\end{aligned}$$

Für N-Sn

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{298K}(H_3Si/NH_2) &= ((-215.75465 - 55.77705) - (-271.93933))Hartree \\ &= \underline{\underline{+0.40763 Hartree}} \approx \underline{\underline{+1070 kJ/mol}}\end{aligned}$$

Für den heterolytischen Bindungsbruch ist die Dissoziation der N-Sn-Bindung um ca. 166 kJ/mol günstiger als die Dissoziation der N-Si-Bindung.

Es muss beachtet werden, dass alle Berechnungen nur für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden und dass die Fragmente stark vereinfacht sind. Deshalb ist nur eine ungefähre Abschätzung der Energiedifferenz möglich.

5.4.3 Skalierungsfaktor für berechnete Schwingungsfrequenzen (NH-Banden)

Berechnete Schwingungsfrequenzen werden insbesondere für hohen Wellenzahlen überschätzt. Daher müssen die berechneten Werte ($\nu_{calc.}$) mit einem Skalierungsfaktor (f) angepasst werden.

$$v_{exp.}(NH) = v_{ber.}(NH) * f$$

Damit ist f:

$$f = \frac{v_{exp.}}{v_{ber.}}$$

Um einen allgemein gültigen Skalierungsfaktor zu erhalten, wurden die Mittelwerte der NH-Schwingungsfrequenzen (berechnet und experimentell) von **13**, **14** und **15** verwendet.

Tabelle 13: Berechnete, unskalierte (ber.) und experimentelle (exp., IR) NH-Schwingungsbanden [cm^{-1}].

Verbindung	νNH (ber.)	νNH (exp.)
13	3621	3417
14	3557	3321
15	3587	3342
Mittelwert	3588	3360
pbe1/6-31G(d,p)		

$$f = \frac{3360 \text{ cm}^{-1}}{3588 \text{ cm}^{-1}} \approx \underline{\underline{0.9364}}$$

5.4.2 Berechnungen zur Bindungssituation in $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ in Abhängigkeit des Diederwinkels C2-C1-N1-Sn1

In den stannylierten Anilinen **13**, **14** und **15** gibt es einen Zusammenhang zwischen den Diederwinkeln und der N-Sn-Bindung. Es wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um herauszufinden, warum der C-N-Abstand kürzer wird, wenn sich der Diederwinkel 0° (bzw. 180°) annähert.

Als Modell-System wurde $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)\text{H}$ berechnet. In der optimierten Struktur beträgt der Diederwinkel $\approx 21^\circ$. D. h. ohne sterisch anspruchsvolle Gruppen strebt ein stannyliertes Anilin eine planare Situation an. Im Gegensatz dazu wird die N-Sn-Einheit in den sterisch anspruchsvollen Anilinen durch die *ortho*-Substituenten in einen rechten Winkel zur Ringebene gezwungen.

Im NLMO-Bild führt die Delokalisation über das aromatische π -System zur planaren Ausrichtung und zum partiellen Doppelbindungscharakter der N-Sn-Bindung (Verkürzung des N-C-Abstandes). Der Stickstoff ist dann trigonal-planar umgeben, während im Fall $C2-C1-N1-Sn1 = 90^\circ$ der Stickstoff trigonal-pyramidal koordiniert ist und kein signifikanter Doppelbindungscharakter zwischen N1 und C1 vorliegt (Abb. 48).

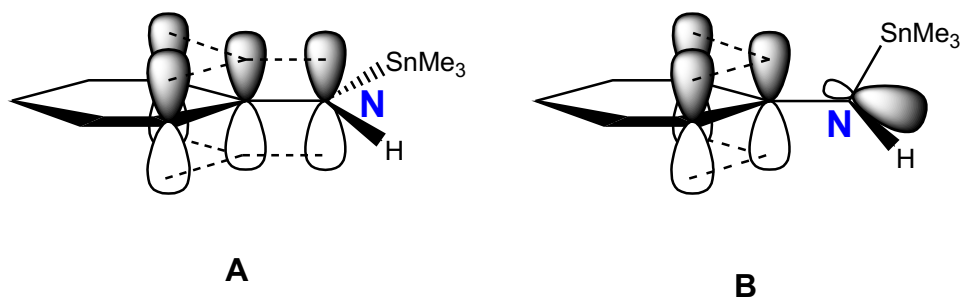


Abbildung 48: Vereinfachte Darstellung der π -Delokalisation in der Situation für $C2-C1-N1-Sn1 = 20.9^\circ$ (**A**) und in der Situation $C2-C1-N1-Sn1 = 90^\circ$ (**B**).

5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 14: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1_α**, **1_β**, **1DMC**, **1Tol** und **2_α**.

	1_α	1_β	1DMC	1Tol	2_α
Chem. Formel	C ₂₁ H ₃₈ BiCl ₂ NSi	C ₂₁ H ₃₈ BiCl ₂ NSi	C ₂₁ H ₃₈ BiCl ₂ NSi· C _{0.5} HCl	C ₂₁ H ₃₈ BiCl ₂ NSi ·1.5 C ₇ H ₈	C ₄₂ H ₇₆ N ₂ Si ₂
M [g mol ⁻¹]	612.49	612.49	654.95	750.70	665.23
Farbe	gelb	Gelb	gelb	Gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	Triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>
<i>a</i> [Å]	12.8210(6)	25.6910(7)	9.9728(4)	10.1770(5)	12.1974(3)
<i>b</i> [Å]	17.8386(8)	20.0014(5)	10.1965(4)	10.7624(5)	16.2449(4)
<i>c</i> [Å]	11.3085(5)	29.9643(8)	13.8521(5)	16.3280(7)	21.8846(6)
α [°]	90	90	103.559(2)	93.750(2)	90
β [°]	109.114(3)	90.167(2)	103.521(2)	101.264(2)	98.390(2)
γ [°]	90	90	99.664(2)	105.923(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2443.8(2)	15397.3(7)	1293.90(9)	1673.2(1)	4289.9(2)
<i>Z</i>	4	24	2	2	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.665	1.585	1.681	1.490	1.030
μ [mm ⁻¹]	7.49	7.13	7.18	5.48	0.11
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	173	153
Gesammelte Reflexe	37662	141038	76810	42741	29914
Unabhängige Reflexe	7792	50315	8244	12066	11665
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4539	25220	6991	10988	8667
<i>R</i> _{int.}	0.121	0.085	0.090	0.028	0.036
<i>F</i> (000)	1208	7248	646	754	1480
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.051	0.059	0.034	0.021	0.050
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.100	0.123	0.052	0.049	0.110
GooF	0.98	0.96	1.04	1.04	1.01
Parameter	247	1497	296	375	442

Tabelle 15: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **2_β**, **Et₂OSiMe₃**, **3**, **4** und **0.54 5 · 0.46 1**.

	2_β	Et₂OSiMe₃	3	4	0.54 5 · 0.46 1
Chem. Formel	C ₄₂ H ₇₆ N ₂ Si ₂	C ₇ H ₁₉ OSi ⁺ ·C ₂₄ B F ₂₀ ⁻ ·0.5(C ₈ H ₁₀)	C ₄₂ H ₇₆ N ₂ Si ₂	C ₂₁ H ₃₈ BiClNSi ⁺ ·Cl ₄ Ga ⁻	0.54(C ₂₁ H ₃₈ BiClN ₄ Si) ·0.46(C ₂₁ H ₃₈ BiCl ₂ NSi)
M [g mol ⁻¹]	665.23	879.44	665.23	788.56	616.05
Farbe	gelb	farblos	gelb	rot	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	10.3047(9)	10.1911(5)	12.8328(5)	15.1503(8)	16.090(5)
<i>b</i> [Å]	28.762(3)	21.203(1)	15.2703(6)	17.6047(9)	10.149(3)
<i>c</i> [Å]	14.636(1)	16.9797(7)	22.0305(7)	21.892(2)	31.29(1)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	94.693(4)	104.816(1)	90	90	93.75(2)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4323.2(6)	3547.0(3)	4317.1(3)	5838.9(6)	5098(3)
<i>Z</i>	4	4	4	8	8
<i>ρ</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.022	1.647	1.023	1.794	1.605
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.11	0.20	0.11	7.45	7.13
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	36515	94945	88789	320483	137139
Unabhängige Reflexe	9406	8146	10233	8513	14198
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5337	4910	8026	6523	11030
<i>R</i> _{int.}	0.061	0.155	0.099	0.142	0.084
<i>F</i> (000)	1480	1764	1480	3072	2433
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.055	0.056	0.047	0.029	0.053
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.147	0.153	0.126	0.045	0.098
GooF	1.01	1.02	1.05	1.06	1.11
Parameter	477	539	442	283	562

Tabelle 16: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **6**, **Mes*NH₃GaCl₄**, **7**, **8** und **9**.

	6	Mes*NH ₃ GaCl ₄	7	8	9	
Chem. Formel	C ₂₁ H ₃₈ BiI ₂ NSi	C ₁₈ H ₃₂ N ⁺ CH ₂ Cl ₂	GaCl ₄ [−]	C ₂₇ H ₃₄ BiCl ₂ NSi·CH ₂ Cl ₂	C ₂₈ H ₃₇ BiClF ₃ N O ₃ SSi· 2 C ₆ H ₆	C ₂₉ H ₃₄ BiF ₆ NO ₆ S ₂ Si· C ₆ H ₆
M [g mol ^{−1}]	795.39	558.89		765.45	950.36	985.87
Farbe	rot	farblos		gelb	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	triklin		monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.3369(9)	10.1661(6)		16.3869(4)	12.2891(6)	10.6031(4)
<i>b</i> [Å]	17.969(2)	10.5824(5)		8.7559(2)	12.8183(6)	11.7238(5)
<i>c</i> [Å]	11.6352(8)	14.0741(8)		22.1230(6)	25.749(2)	16.6201(7)
α [°]	90	101.572(3)		90	90	75.748(2)
β [°]	109.688(3)	106.424(3)		104.483(2)	90	79.357(2)
γ [°]	90	106.775(2)		90	90	89.445(2)
<i>V</i> [Å ³]	2625.4(3)	1323.3(2)		3073.4(1)	4056.2(3)	1966.6(2)
<i>Z</i>	4	2		4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ^{−3}]	2.012	1.403		1.654	1.556	1.665
μ [mm ^{−1}]	9.12	1.65		6.14	4.54	4.69
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073		0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123		173	123	173
Gesammelte Reflexe	52912	63797		56298	219484	64793
Unabhängige Reflexe	9352	6078		11599	14599	14081
Refelxe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7118	4519		7394	13727	13124
<i>R</i> _{int.}	0.053	0.099		0.079	0.050	0.037
<i>F</i> (000)	1496	576		1504	1896	976
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.031	0.036		0.043	0.020	0.019
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.059	0.071		0.082	0.039	0.048
GooF	1.02	1.03		1.02	1.05	1.05
Parameter	260	265		314	524	509

Tabelle 17: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **10**, 0.83 **11** · 0.17 **7**, **12**, **13** und **14_α**.

	10	0.83 11 · 0.17 7	12	13	14_α
Chem. Formel	C ₂₇ H ₃₄ BiClN ₄ Si·C ₆ H ₆	C ₂₇ H ₃₄ BiCl _{0.17} N _{6.51} Si·C ₆ H ₆	C ₂₇ H ₃₄ BiI ₂ N _{Si}	C ₂₁ H ₃₉ NSn	C ₂₇ H ₃₅ NSn
M [g mol ⁻¹]	765.20	770.74	863.42	424.22	492.25
Farbe	gelb	gelb	rot	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.1108(4)	13.2207(6)	10.9267(5)	6.104(1)	18.3562(6)
<i>b</i> [Å]	10.5973(4)	16.3239(7)	11.4113(6)	18.545(3)	8.4219(3)
<i>c</i> [Å]	15.7165(6)	15.3703(7)	12.3423(6)	10.169(2)	15.9352(5)
α [°]	84.475(1)	90	75.440(2)	90	90.0
β [°]	88.046(1)	99.832(2)	73.730(2)	105.728(9)	90.339(2)
γ [°]	78.141(1)	90	87.417(3)	90	90.0
<i>V</i> [Å ³]	1640.2(1)	3268.4(3)	1429.3(2)	1108.1(3)	2463.4(2)
<i>Z</i>	2	4	2	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.549	1.566	2.006	1.271	1.327
μ [mm ⁻¹]	5.52	5.48	8.39	1.15	1.05
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	103534	129720	50787	8421	61809
Unabhängige Reflexe	11814	11816	6545	2983	8851
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	11356	10294	5306	2216	7092
<i>R</i> _{int.}	0.026	0.036	0.084	0.084	0.038
<i>F</i> (000)	760	1533	812	444	1016
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.015	0.018	0.029	0.054	0.027
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.038	0.038	0.044	0.094	0.065
GooF	1.16	1.08	1.03	1.01	1.03
Parameter	425	453	298	102	275

Tabelle 18: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **14_β**, **15**, **16**, **17** und **22**.

	14_β	15	16	17	22
Chem. Formel	C ₂₇ H ₃₅ NSn	C ₃₆ H ₃₇ NSn	C ₂₄ H ₄₇ NSn ₂	C ₁₈ H ₂₉ BiClN· 2 (C ₄ H ₈ O)	C ₂₄ H ₄₇ NSiSn
M [g mol ⁻¹]	492.25	602.35	587.00	648.06	496.40
Farbe	farblos	farblos	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbca</i>	<i>P1̄</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	17.5309(9)	16.6140(6)	16.8023(6)	8.6259(2)	9.7127(3)
<i>b</i> [Å]	8.2744(4)	22.7799(8)	17.1657(6)	10.7390(3)	26.8332(9)
<i>c</i> [Å]	17.7040(9)	7.6731(3)	18.4832(7)	15.1446(4)	10.1818(4)
<i>α</i> [°]	90	90	90	85.636(2)	90
<i>β</i> [°]	104.813(2)	90	90	77.747(1)	92.663(1)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	84.280(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	2482.8(2)	2904.0(2)	5331.0(3)	1361.93(6)	2650.7(2)
<i>Z</i>	4	4	8	2	4
<i>ρ</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.317	1.378	1.463	1.580	1.244
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.04	0.91	1.88	6.59	1.02
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	38433	26837	44172	52715	98696
Unabhängige Reflexe	8898	4698	6750	9760	9596
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6308	3595	4943	7849	7717
<i>R</i> _{int.}	0.038	0.039	0.081	0.052	0.049
<i>F</i> (000)	1016	1240	2384	648	1048
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.036	0.047	0.032	0.035	0.040
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.073	0.114	0.062	0.062	0.081
GooF	1.01	1.07	1.05	1.00	1.08
Parameter	275	187	259	465	293

Tabelle 19: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **p-Me₂N-C₆H₄-N₃**, **25b**, **26**, **27** und **28**.

	p-Me₂N-C₆H₄-N₃	25b	26	27	28
Chem. Formel	C ₈ H ₁₀ N ₄	C ₁₆ H ₇ F ₁₂ N ₃	C ₃₂ H ₁₂ Bi ₄ Cl ₄ F ₂₄ N ₄ ·5(C ₆ H ₆)	C ₁₄ H ₂₃ NSi	C ₂₈ H ₅₆ N ₈ Si ₄ Sn
M [g mol ⁻¹]	162.20	469.25	2276.71	233.42	735.85
Farbe	farblos	farblos	gelb	farblos	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.0974(4)	4.8987(5)	28.323(2)	9.7216(5)	9.4710(8)
<i>b</i> [Å]	7.5834(4)	15.889(2)	14.5543(6)	8.8169(4)	14.799(1)
<i>c</i> [Å]	18.263(1)	21.629(2)	20.421(2)	16.5909(7)	14.989(1)
α [°]	90	90	90	90	68.411(2)
β [°]	90	90	126.746(1)	100.016(2)	77.420(2)
γ [°]	90	90	90	90	75.954(2)
<i>V</i> [Å ³]	844.46(8)	1683.5 (3)	6745.1(7)	1400.4(1)	1875.7(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.276	1.851	2.242	1.107	1.303
μ [mm ⁻¹]	0.08	0.21	10.67	0.14	0.84
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	13384	54339	100452	24234	101606
Unabhängige Reflexe	2287	4487	11721	3217	12009
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1994	3819	9844	2504	9628
<i>R</i> _{int.}	0.042	0.065	0.044	0.061	0.083
<i>F</i> (000)	344	928	4232	512	772
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.043	0.040	0.022	0.038	0.042
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.107	0.084	0.051	0.101	0.090
GooF	1.07	1.10	1.03	1.09	1.12
Parameter	111	321	543	151	388

Tabelle 20: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **29**, **30**, **31** und **32**.

	29	30	31	32
Chem. Formel	C ₄₂ H ₇₆ N ₄ Si ₂ Sn	C ₈₈ H ₁₃₆ N ₄ Sn ₂	C ₂₉ H ₃₂ ClN ₂ Sn • C ₆ H ₆	C ₆₄ H ₅₆ Cl ₂ F ₁₂ N ₂ Sn ₂
M [g mol ⁻¹]	811.93	1487.38	640.81	1389.38
Farbe	farblos	farblos	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.3358(9)	13.6085(7)	12.3272(9)	48.429(2)
<i>b</i> [Å]	14.113(1)	14.1601(7)	23.0867(2)	15.2166(4)
<i>c</i> [Å]	14.724(1)	14.2919(5)	22.4402(2)	35.365(1)
α [°]	71.592(3)	63.076(2)	90	90
β [°]	73.901(3)	61.675(2)	102.327(2)	114.385(1)
γ [°]	78.072(3)	61.851(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2316.8(3)	2042.4(2)	6239.1(8)	23736(2)
<i>Z</i>	2	1	8	16
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.164	1.209	1.364	1.555
μ [mm ⁻¹]	0.63	0.66	0.93	1.01
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	95145	116559	191077	399464
Unabhängige Reflexe	13511	13032	15816	37902
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	11086	10194	11137	27168
<i>R</i> _{int.}	0.063	0.105	0.145	0.100
<i>F</i> (000)	868	792	2632	11136
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.037	0.041	0.046	0.052
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.075	0.076	0.072	0.081
GooF	1.04	1.04	1.04	1.07
Parameter	496	465	276	1689

5.6 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 64. Nummerierungsschema von **1_α**.

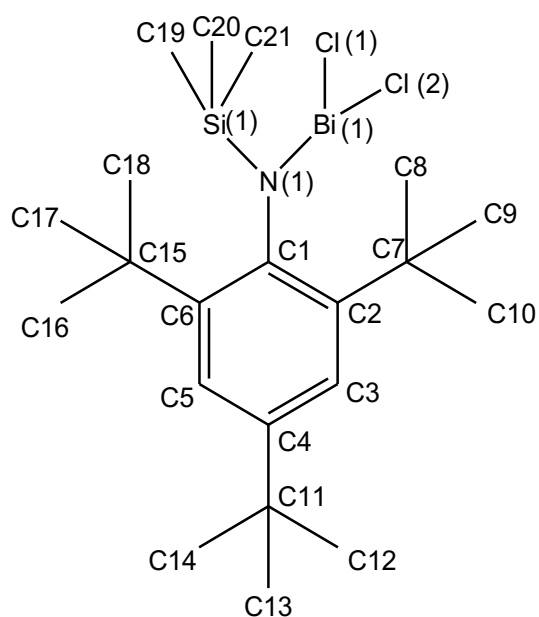


Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1_α**.

Bi1-N1	2.139(5)	Cl1-Bi1-Cl2	90.80(6)	Si1-N1-Bi1	125.5(3)
Bi1-Cl1	2.518(2)	Cl2-Bi1-N1	101.8(2)	C2-C1-N1-Bi1	-92.8(5)
Bi1-Cl2	2.484(2)	N1-Bi1-Cl1	103.2(2)	C2-C1-N1-Si1	92.4(7)
N1-Si1	1.759(5)	Bi1-N1-C1	99.7(3)		
N1-C1	1.451(8)	C1-N1-Si1	134.6(4)		

Schema 65. Nummerierungsschema von **1_β**.

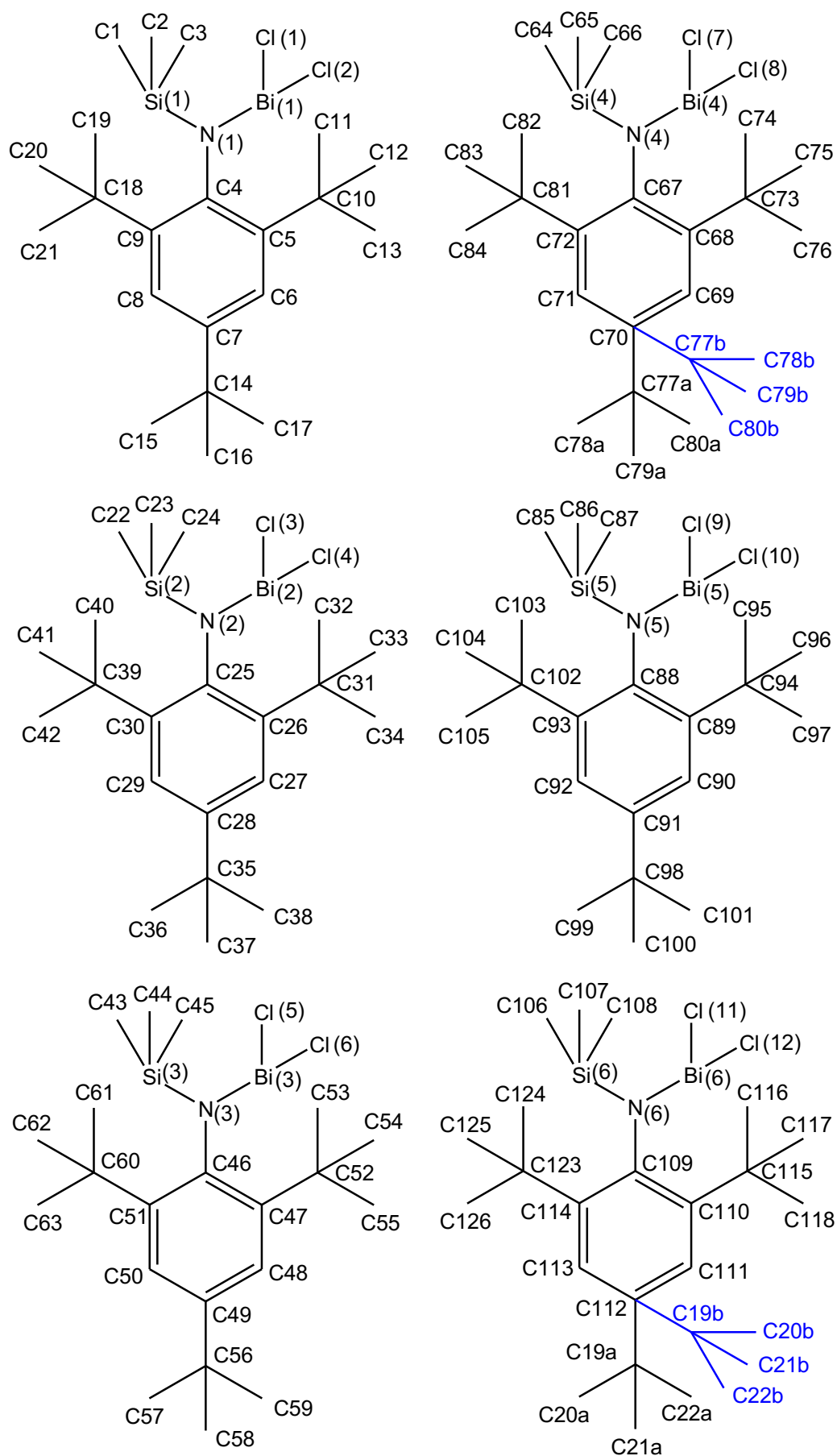


Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1_β**.

Bi1-N1	2.165(5)	Bi5-Cl10	2.539(2)	N4-Bi4-Cl8	98.6(2)
Bi1-Cl1	2.469(2)	Bi6-N6	2.153(5)	Cl7-Bi4-Cl8	92.03(6)
Bi1-Cl2	2.512(2)	Bi6-Cl11	2.452(2)	N5-Bi5-Cl9	99.2(2)
Bi2-N2	2.151(6)	Bi6-Cl12	2.513(2)	N5-Bi5-Cl10	99.8(2)
Bi2-Cl3	2.475(2)	N1-Bi1-Cl1	103.5(2)	Cl9-Bi5-Cl10	91.85(6)
Bi2-Cl4	2.507(2)	N1-Bi1-Cl2	99.2(2)	N6-Bi6-Cl11	104.2(2)
Bi3-N3	2.161(5)	Cl1-Bi1-Cl2	90.22(6)	N6-Bi6-Cl12	98.6(2)
Bi3-Cl5	2.492(2)	N2-Bi2-Cl3	103.6(2)	Cl11-Bi6-Cl12	90.41(8)
Bi3-Cl6	2.546(2)	N2-Bi2-Cl4	99.9(2)	Bi1-N1-C4-C9	91.7(6)
Bi4-N4	2.152(5)	Cl3-Bi2-Cl4	89.96(6)	Bi2-N2-C25-C26	87.2(6)
Bi4-Cl7	2.498(2)	N3-Bi3-Cl5	99.5(2)	Bi3-N3-C46-C47	92.9(6)
Bi4-Cl8	2.538(2)	N3-Bi3-Cl6	97.5(2)	Bi4-N4-C67-C68	88.1(6)
Bi5-N5	2.159(6)	Cl5-Bi3-Cl6	91.69(6)	Bi5-N5-C88-C89	88.2(7)
Bi5-Cl9	2.481(2)	N4-Bi4-Cl7	100.2(2)	Bi6-N6-C109-C110	92.0(6)

Schema 66. Nummerierungsschema von **1DCM**.

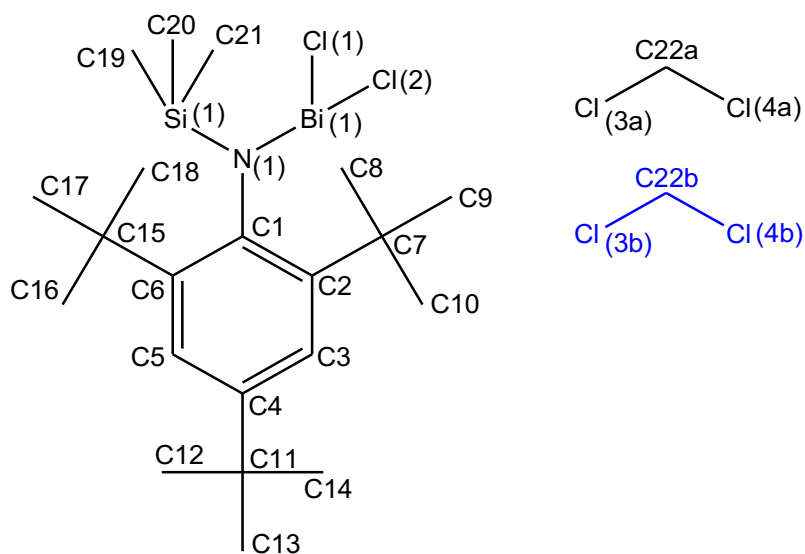


Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1DCM**.

Bi1-N1	2.148(2)	N1-C1	1.456(4)	C1-N1-Si1	136.4(2)
Bi1-Cl1	2.5165(8)	N1-Bi1-Cl1	101.33(7)	C1-N1-Bi1	97.5(2)
Bi1-Cl2	2.4767(8)	N1-Bi1-Cl2	101.71(7)	Bi1-N1-Si1	125.9(2)
N1-Si1	1.753(3)	Cl2-Bi1-Cl1	90.92(3)	Bi1-N1-C1-C2	92.0(2)

Schema 67. Nummerierungsschema von **1Tol.**

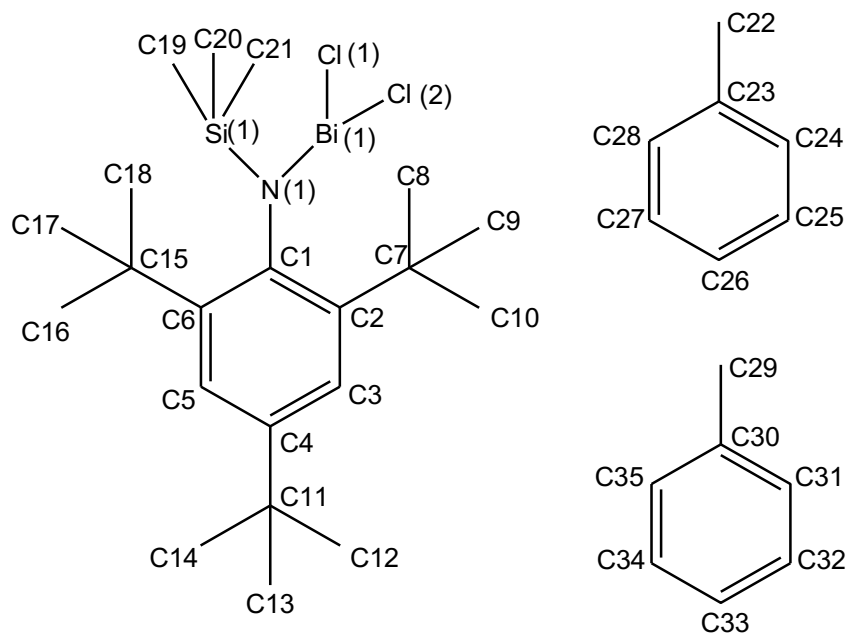


Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1Tol**.

Bi1-N1	2.146(2)	N1-Bi1-Cl2	103.57(3)	C1-N1-Si1	131.9(1)
Bi1-Cl1	2.4771(5)	Cl1-Bi1-Cl2	89.86(2)	Cl1-Bi1-N1-C1	148.90(7)
Bi1-Cl2	2.4920(5)	C1-N1-Bi1	101.49(8)	Cl2-Bi1-N1-C1	−118.85(7)
Si1-N1	1.747(2)	Si1-N1-Bi1	126.58(6)	Cl1-Bi1-N1-Si1	−28.37(8)
N1-C1	1.449(2)	C1-N1—Si1	131.7(1)	Cl2-Bi1-N1-Si1	63.88(8)
C1-C6	1.426(2)	C6-C1-C2	118.4(1)	Cl2-Bi1-N1-Si1	63.88(8)
C1-C2	1.432(2)	C6-C1-N1	120.3(2)		
N1-Bi1-Cl1	99.82(3)	C2-C1-N1	120.8(1)		

Schema 68. Nummerierungsschema von **2_α**.

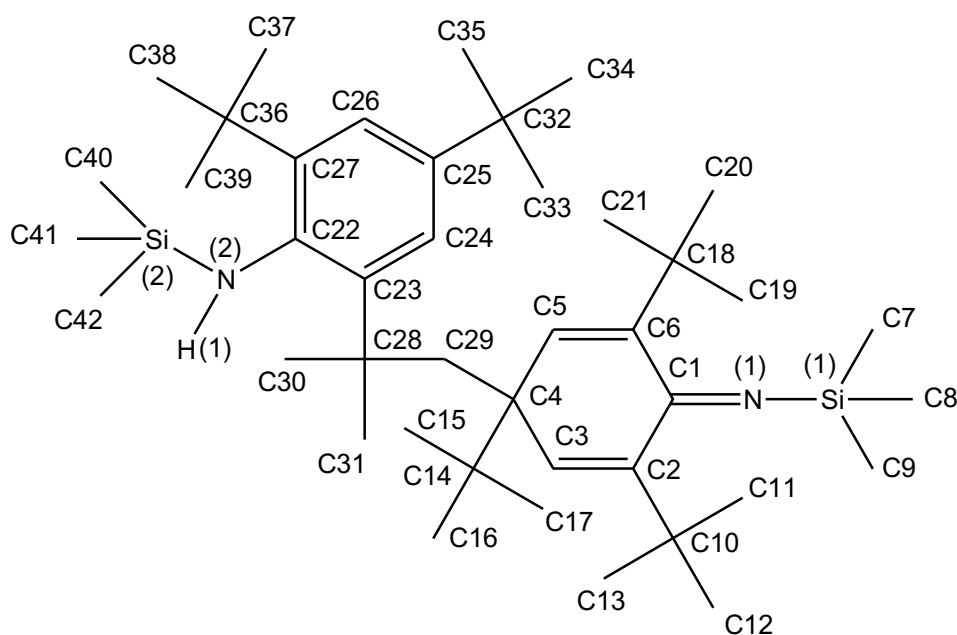


Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2_α**.

Si1-N1	1.6885(2)	C22-C27	1.421(2)	N1-Si1-C8	108.9(1)
Si1-C8	1.863(2)	C22-C23	1.426(2)	N1-Si1-C7	108.1(1)
Si1-C7	1.866(2)	C23-C24	1.398(3)	C8-Si1-C7	112.4(1)
Si1-C9	1.878(2)	C23-C28	1.559(2)	N2-Si2-C40	109.7(1)
Si2-N2	1.7317(2)	C24-C25	1.384(2)	N2-Si2-C41	111.4(1)
Si2-C40	1.863(3)	C25-C26	1.385(3)	C40-Si2-C41	110.8(2)
Si2-C41	1.869(3)	C25-C32	1.537(3)	N1-C1-C6	122.0(2)
Si2-C42	1.881(3)	C26-C27	1.387(3)	N1-C1-C2	123.7(2)
N1-C1	1.268(2)	C27-C36	1.559(3)	C6-C1-C2	114.3(2)
N2-C22	1.438(2)	C28-C30	1.545(3)	C1-N1-Si1	175.8(2)
N2-H1	0.78(3)	C28-C31	1.536(3)	C22-N2-Si2	135.2(1)
C1-C2	1.507(2)	C2—C10	1.537(3)	C22-N2-H1	110(2)
C1-C6	1.504(3)	C3—C4	1.495(3)	C3-C4-C5	109.7(2)
C2-C3	1.336(2)	C4—C5	1.496(3)	C3-C4-C29	111.4(2)
C4-C14	1.617(2)	C4—C29	1.565(3)	C5-C4-C29	110.3(1)
C5-C6	1.329(3)	C28—C29	1.559(3)	C28-C29-C4	121.2(2)
C6-C18	1.535(3)	Si2—N2—H1	114(2)	C2-C1-N1-Si1	43(2)

C23-C24-C25-C26	3.0(3)	C3-C4-C5-C6	17.7(2)	C14-C4-C29-C28	169.9(2)
Si2-N2-C22-C27	86.7(2)	C29-C4-C5-C6	140.7(2)		

Schema 69. Nummerierungsschema von **2_β**.

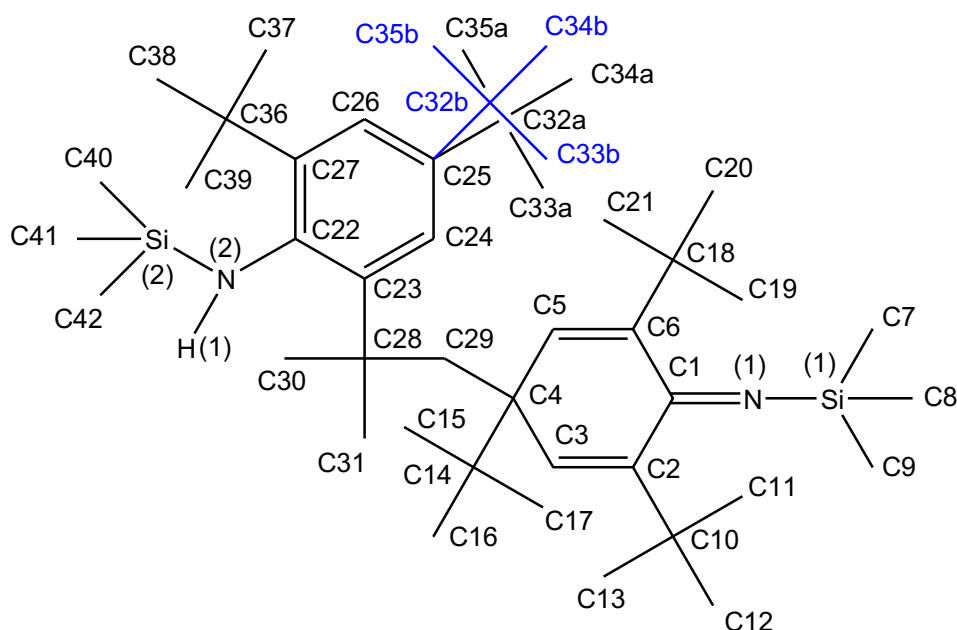


Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2_β**.

Si1-N1	1.678(2)	Si2-C41	1.867(3)	C4-C29	1.563(3)
Si1-C8	1.859(3)	Si2-C42	1.848(3)	C4-C14	1.606(3)
Si1-C7	1.849(3)	N1-C1	1.267(3)	C5-C6	1.326(3)
Si1-C9	1.862(3)	N2-C22	1.435(3)	C6-C18	1.533(3)
Si2-N2	1.714(2)	N2-H1	0.80(3)	C22-C27	1.415(3)
Si2-C40	1.865(3)	C25-C26	1.378(3)	C23-C24	1.396(3)
C1-C6	1.507(3)	C25-C32A	1.532(6)	C23-C28	1.551(3)
C1-C2	1.499(3)	C25-C32B	1.55(2)	C24-C25	1.374(3)
C2-C3	1.328(3)	C26-C27	1.385(3)	C28-C30	1.535(3)
C2-C10	1.528(3)	C27-C36	1.541(3)	C22-C23	1.414(3)
C3-C4	1.493(3)	C28-C31	1.537(3)	N1-Si1-C8	115.1(1)
C4-C5	1.485(3)	C28-C29	1.553(3)	N1-Si1-C7	106.6(1)

C7-Si1-C8	108.9(2)	N2-Si2-C40	110.2(1)	C28-C29-C4	121.1(2)
N1-C1-C6	122.7(2)	N2-Si2-C41	110.8(1)	Si1-N1-C1-C2	80(2)
N1-C1-C2	122.2(2)	C40-Si2-C41	103.3(2)	Si2-N2-C22-C27	-92.7(3)
C2-C1-C6	115.0(2)	C1-N1-Si1	174.2(2)	C3-C4-C5-C6	18.0(3)
C5-C4-C3	109.9(2)	C22-N2-Si2	135.0(2)	C14-C4-C29-C28	-163.4(2)
C3-C4-C29	109.4(2)	C22-N2-H1	113(2)	C23-C24-C25-C26	-4.3(3)
C5-C4-C29	111.8(2)	Si2-N2-H1	110(2)	C29-C4-C5-C6	139.6(2)

Schema 70. Nummerierungsschema von **Et₂OSiMe₃**.

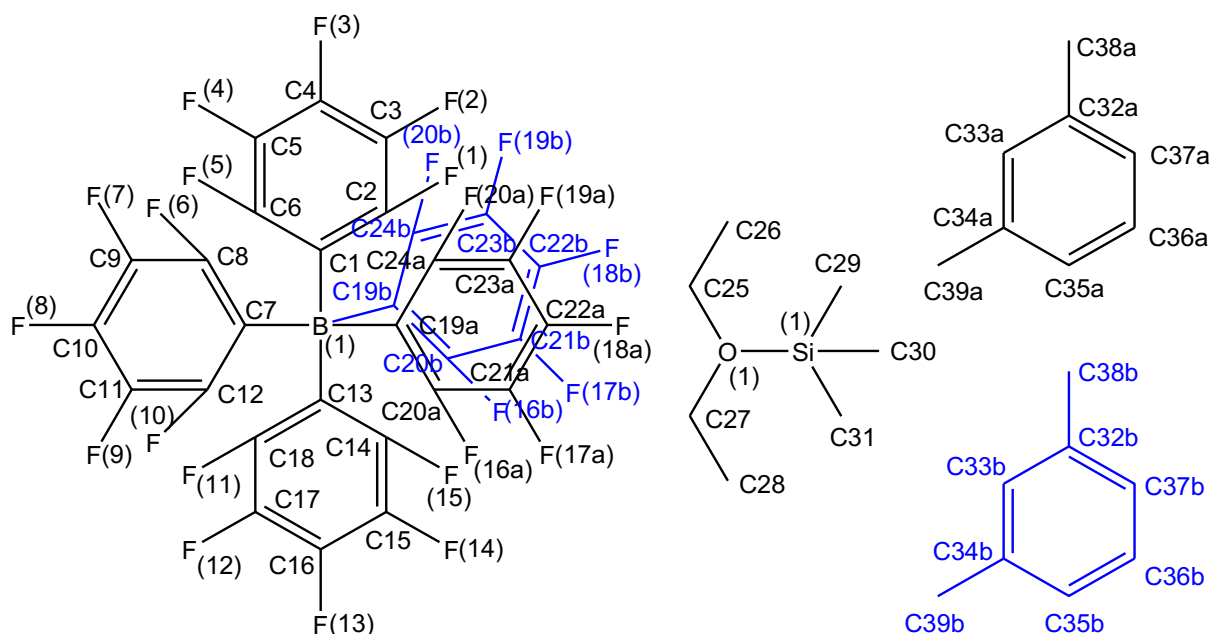


Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **Et₂OSiMe₃**.

Si1-O1	1.778(2)	O1-Si1-C31	104.1(2)	C31-Si1-C29	114.2(2)
Si1-C29	1.846(4)	O1-Si1-C30	104.2(2)	C30-Si1-C29	114.8(2)
Si1-C30	1.837(4)	C31-Si1-C30	112.3(2)		
Si1-C31	1.832(3)	O1-Si1-C29	105.8(2)		

Schema 71. Nummerierungsschema von **3**.

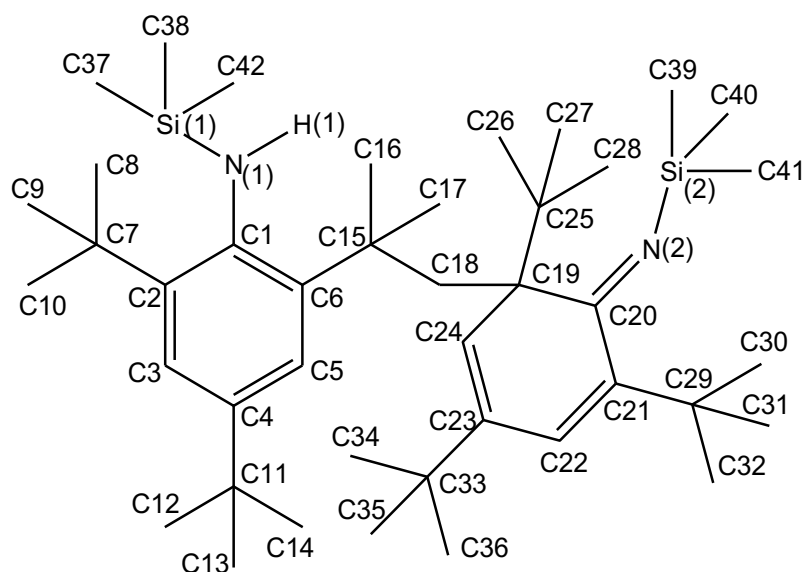
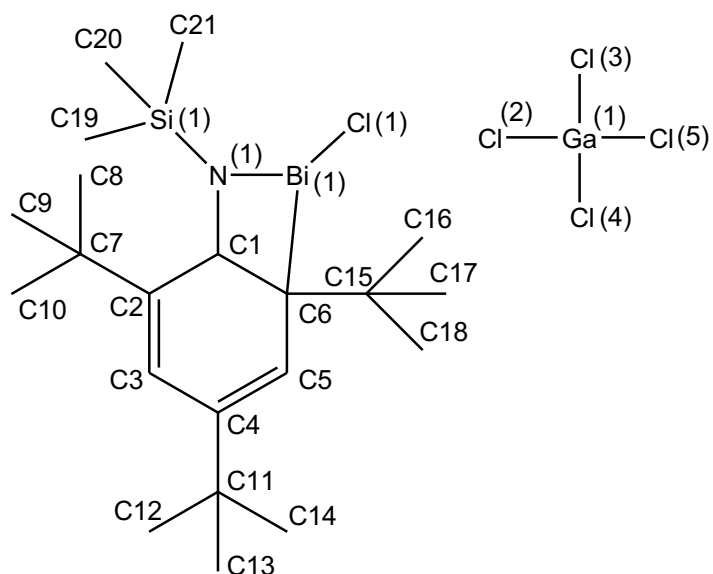


Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**.

Si1-N1	1.734(3)	Si2-C39	1.868(4)	C20-N2-Si2	160.7(2)
N1-C1	1.435(3)	Si2-C40	1.875(5)	N2-Si2-C39	107.2(2)
Si1-C37	1.877(3)	Si2-C41	1.860(4)	N2-Si2-C40	121.2(2)
Si1-C38	1.873(4)	C1-N1-Si1	133.1(2)	N2-Si2-C41	107.3(2)
Si1-C42	1.872(4)	N1-Si1-C37	108.0(2)	Si1-N1-C1-C2	-96.1(3)
Si2-N2	1.701(3)	N1-Si1-C38	112.2(2)	Si2-N2-C20-C21	160.3(6)
N2-C20	1.274(4)	N1-Si1-C42	109.0(2)		



Bi1-N1	2.315(2)	N1-C1	1.326(3)	C6-Bi1-Cl1	91.38(7)
Bi1-Cl1	2.4819(7)	C1-C6	1.508(4)	C1-N1-Si1	151.3(2)
Bi1-C1	2.707(3)	C5-C6	1.460(4)	C1-N1-Bi1	92.0(2)
Bi1-C6	2.348(3)	Ga1-Cl2	2.2091(8)	Si1-N1-Bi1	114.6(1)
Bi1-Cl2	3.1048(8)	Ga1-Cl4	2.1896(8)	Bi1-N1-C1-C2	-145.5(3)
Bi1-Cl4	3.3427(8)	N1-Bi1-Cl1	89.25(6)	Si1-N1-C1-C2	-174.0(3)
N1-Si1	1.783(2)	N1-Bi1-C6	60.78(9)		

Schema 73. Nummerierungsschema von 0.54 **5** · 0.46 **1**.

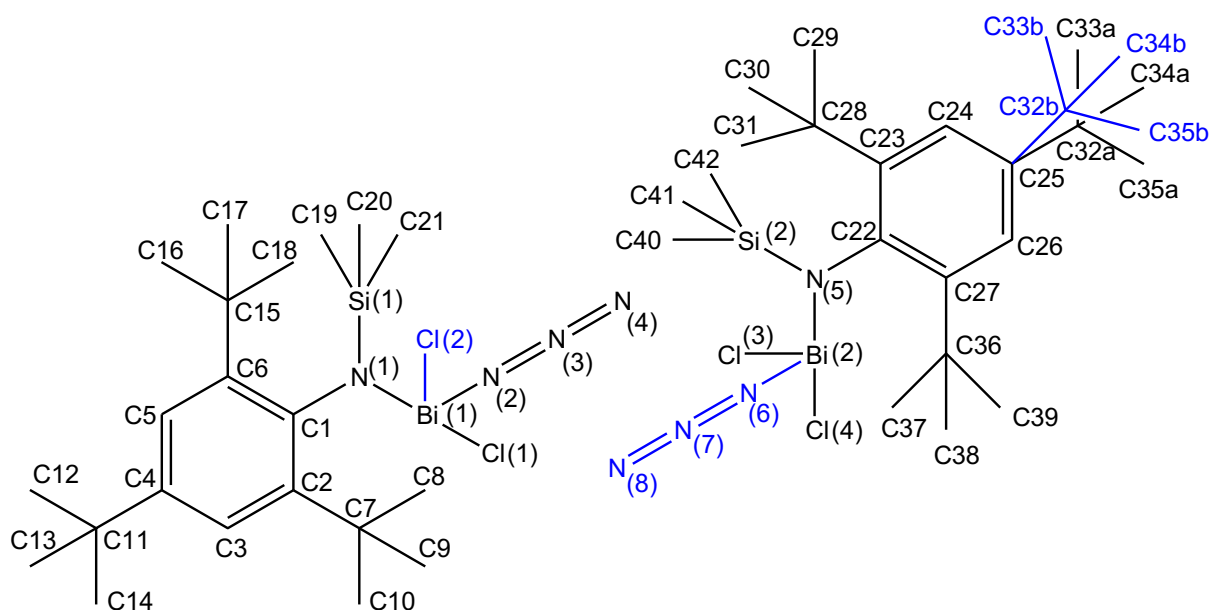


Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 0.54 **5** · 0.46 **1**.

Bi1-N1	2.146(5)	Bi2-Cl4	2.534(2)	N4-N3-N2	176.5(9)
Bi1-Cl1	2.500(2)	Bi2-N6	2.15(4)	N5-Bi2-Cl3	104.6(2)
Bi1-N2	2.217(8)	N6-N7	1.23(2)	N5-Bi2-Cl4	98.3(2)
N2-N3	1.23(2)	N7-N8	1.14(2)	N5-Bi2-N6	103(1)
N3-N4	1.13(1)	N1-Bi1-Cl1	104.5(2)	Cl4-Bi2-Cl3	86.72(7)
Bi2-N4	3.081(8)	N1-Bi1-Cl2	99.2(5)	N8-N7-N6	171(4)
Bi2-N5	2.145(5)	N1-Bi1-N2	92.6(2)	Bi1-N1-C1-C2	80.9(5)
Bi2-Cl3	2.583(2)	N2-Bi1-Cl1	90.4(2)	Bi2-N5-C22-C23	-94.5(5)

Schema 74. Nummerierungsschema von **6**.

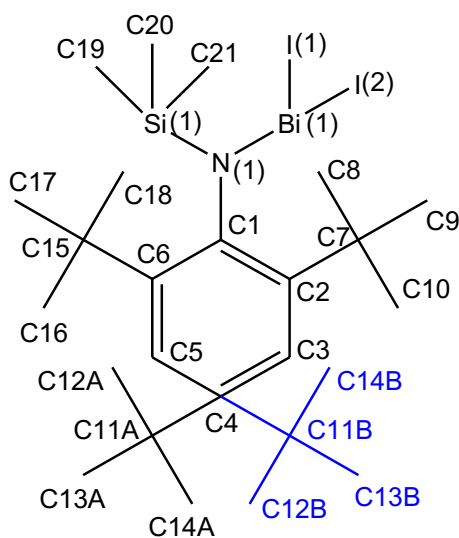


Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6**.

Bi1-N1	2.170(3)	I1-Bi1-I2	90.393(9)	C1-N1-Si1	133.4(2)
Bi1-I1	2.8493(3)	N1-Bi1-I1	105.78(7)	Bi1-N1-C1-C2	93.7(3)
Bi1-I2	2.8820(3)	N1-Bi1-I2	106.82(7)	Si1-N1-C1-C2	-92.5(4)
N1-Si1	1.754(3)	Si1-N1-Bi1	126.1(2)		
N1-C1	1.447(4)	C1-N1-Bi1	100.2(2)		

Schema 75. Nummerierungsschema von **Mes*NH₃GaCl₄**.

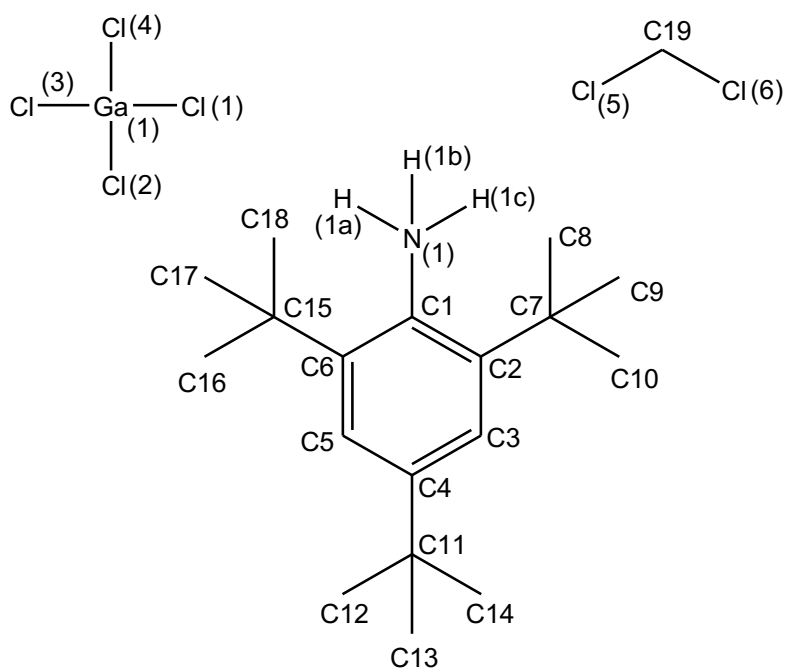


Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **Mes*NH₃GaCl₄**.

C1-N1	1.482(3)	Ga1-Cl3	2.1469(7)	C6-C1-N1	117.9(2)
Ga1-Cl1	2.1895(7)	Ga1-Cl4	2.1840(7)	C6-C1-C2	124.0(2)
Ga1-Cl2	2.1823(7)	C2-C1-N1	118.1(2)		

Schema 76. Nummerierungsschema von **7**.

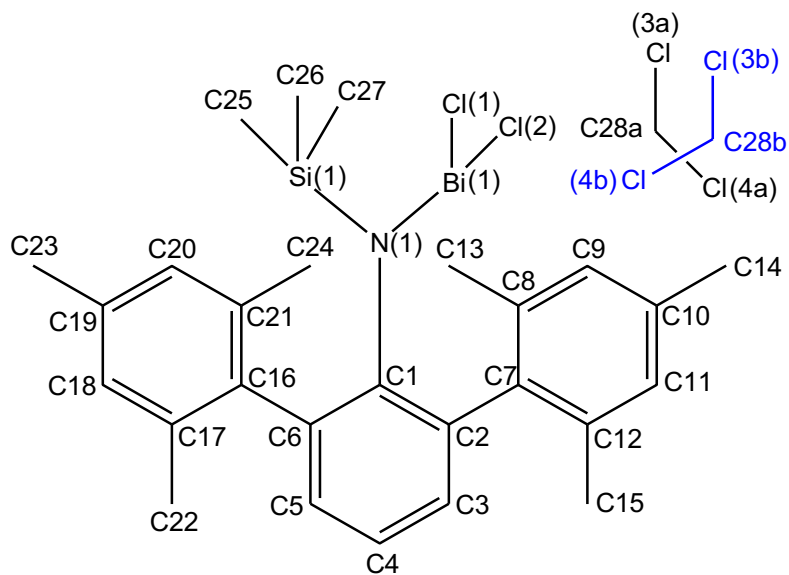


Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **7**.

Bi1-N1	2.176(3)	Si1-C27	1.884(4)	Si1-N1-Bi1	112.42(2)
Bi1-Cl1	2.4846(1)	N1-C1	1.415(5)	N1-Bi1-Cl1	100.31(8)
Bi1-Cl2	2.5170(1)	C2-C7	1.496(5)	N1-Bi1-Cl2	94.09(8)
Si1-N1	1.760(3)	C6-C16	1.500(5)	Cl1-Bi1-Cl2	87.64(3)
Si1-C25	1.855(4)	C1-N1-Si1	127.0(2)		
Si1-C26	1.869(5)	C1-N1-Bi1	118.3(2)		

Schema 77. Nummerierungsschema von **8**.

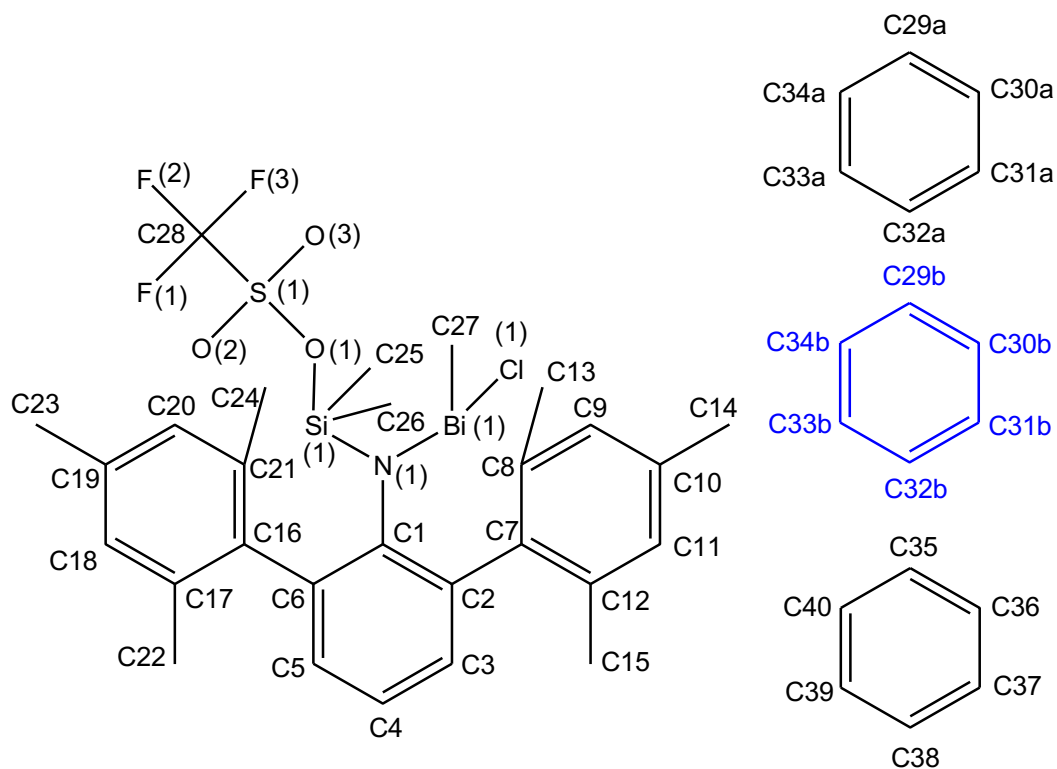


Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8**.

Bi1-N1	2.232(2)	O1-Si1	1.511(2)	Si1-N1-Bi1	125.0(1)
Bi1-C27	2.231(3)	C27-Bi1-Cl1	89.91(8)	S1-O1-Si1	134.7(1)
Bi1-Cl1	2.5345(7)	C27-Bi1-N1	101.62(9)	Bi1-N1-C1-C2	127.7(2)
N1-Si1	1.705(2)	N1-Bi1-Cl1	97.57(6)	Si1-N1-C1-C2	-51.2(3)
N1-C1	1.430(3)	C1-N1-Bi1	110.2(2)		
Si1-O1	1.771(2)	C1-N1-Si1	124.8(2)		

Schema 78. Nummerierungsschema von **9**.

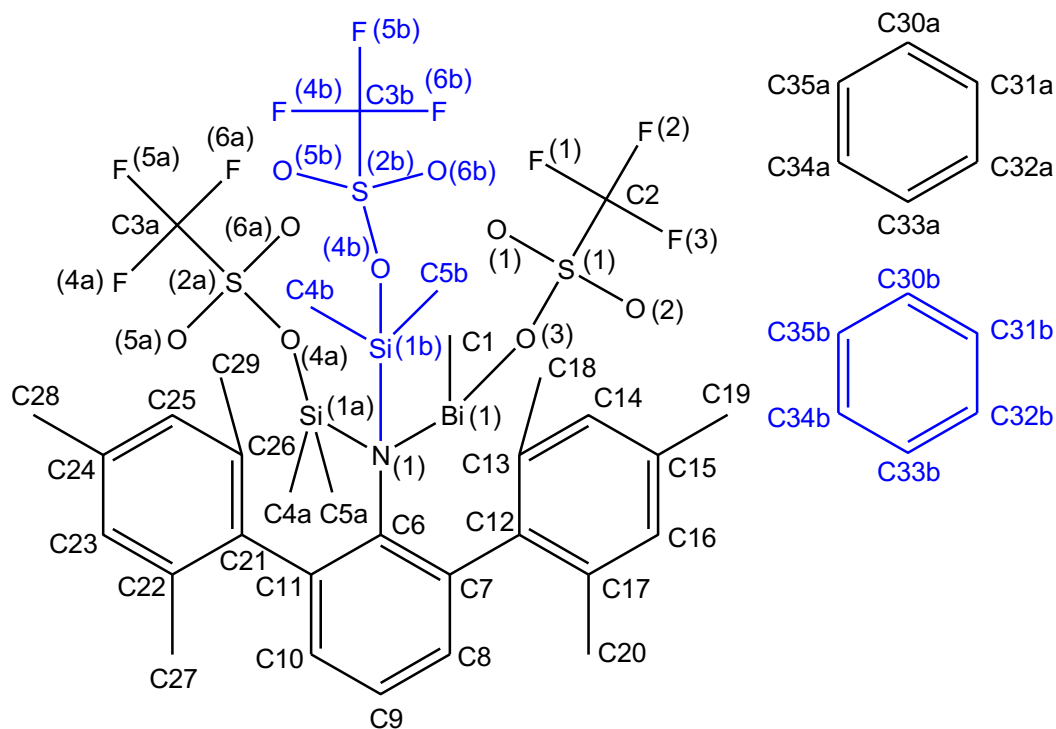


Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9**.

Bi1-N1	2.224(2)	C1-Bi1-O3	83.05(6)	S1-O3-Bi1	124.05(8)
Bi1-C1	2.219(2)	C1-Bi1-N1	101.87(6)	S2a-O4a-Si1a	130.7(1)
Bi1-O3	2.375(2)	N1-Bi1-O3	93.38(5)	S2b-O4b-Si1b	126(2)
N1-Si1a	1.709(2)	C6-N1-Bi1	107.79(9)	Bi1-N1-C6-C7	50.2(2)
N1-Si1b	1.69(3)	Si1a-N1-Bi1	128.17(9)	Si1a-N1-C6-C7	-129.2(2)
N1-C6	1.427(2)	Si1b-N1-Bi1	125(1)	Si1b-N1-C6-C7	-123.9(9)
Si1a-O4a	1.751(2)	C6-N1_Si1a	124.0(1)		
Si1b-O4b	1.764(9)	C6-N1-Si1b	127(1)		

Schema 79. Nummerierungsschema von **10**.

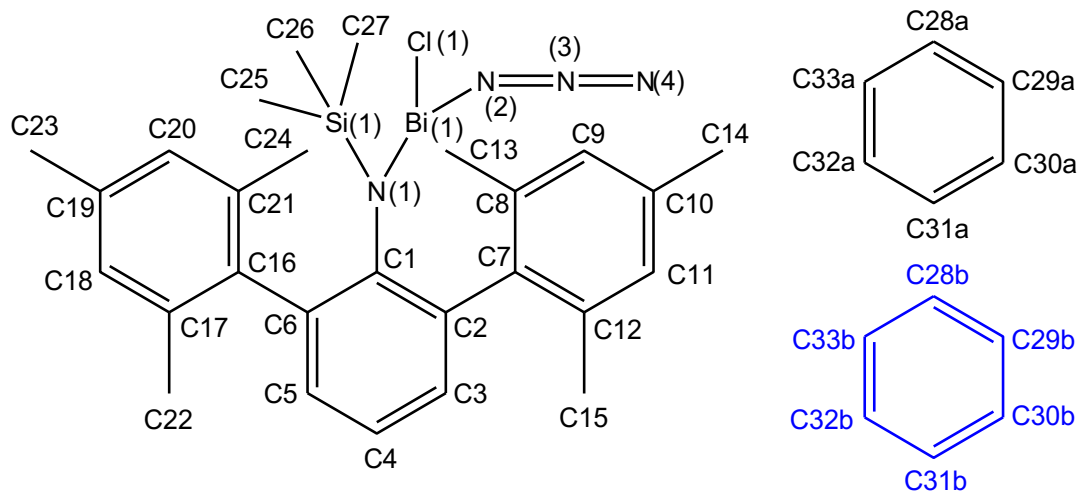


Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10**.

Bi1-N1	2.180(1)	N3-N4	1.150(2)	Si1-N1-Bi1	115.60(5)
Bi1-N2	2.218(2)	N1-Bi1-Cl1	95.02(3)	N3-N2-Bi1	116.1(1)
Bi1-Cl1	2.5642(3)	N1-Bi1-N2	92.31(4)	N4-N3-N2	177.0(2)
N1-Si1	1.751(1)	N2-Bi1-Cl1	89.89(3)	Bi1-N1-C1-C2	-138.4(1)
N1-C1	1.420(2)	C1-N1-Bi1	115.38(8)	Si1-N1-C1-C2	55.7(2)
N2-N3	1.207(2)	C1-N1-Si1	127.66(9)		

Schema 80. Nummerierungsschema von 0.83 **11** · 0.17 **7**.

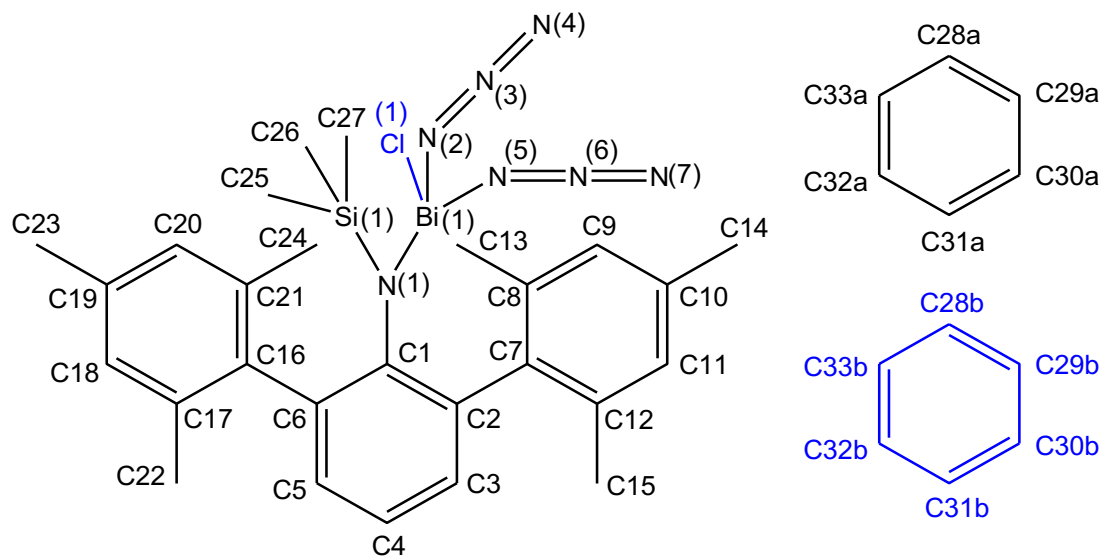


Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 0.83 **11** · 0.17 **7**.

Bi1-N1	2.184(2)	N5-N6	1.214(2)	C1-N1-Si1	128.0(1)
Bi1-N2	2.287(5)	N6-N7	1.146(2)	Si1-N1-Bi1	113.39(6)
Bi1-N5	2.214(2)	N1-Bi1-N2	96.8(2)	N3-N2-Bi1	122.7(4)
Bi1-Cl1	2.564(6)	N1-Bi1-N5	92.26(5)	N6-N5-Bi1	166.7(1)
N1-Si1	1.753(2)	N5-Bi1-N2	83.9(2)	N4-N3-N2	175.6(3)
N1-C1	1.420(2)	N1-Bi1-Cl1	93.2(2)	N7-N6-N5	176.2(2)
N2-N3	1.227(3)	N5-Bi1-Cl1	89.2(2)	Bi1-N1-C1-C2	-139.6(2)
N3-N4	1.152(3)	C1-N1-Bi1	117.12(9)	Si1-N1-C1-C2	55.6(2)

Schema 81. Nummerierungsschema von **12**.

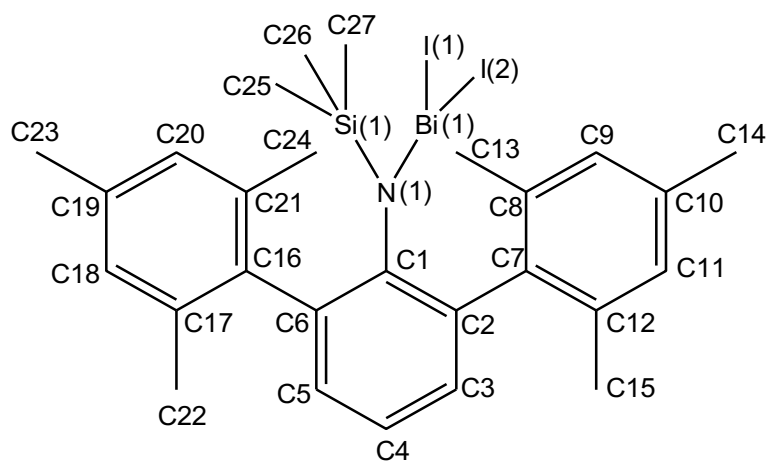


Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12**.

Bi1-N1	2.166(3)	N1-Bi1-I1	97.29(8)	Si1-N1-Bi1	125.4(2)
Bi1-I1	2.8992(3)	N1-Bi1-I2	110.07(8)	Bi1-N1-C1-C2	123.2(3)
Bi1-I2	2.8455(4)	I1-Bi1-I2	92.25(1)	Si1-N1-C1-C2	-59.6(5)
N1-Si1	1.762(3)	C1-N1-Bi1	110.9(2)		
N1-C1	1.431(5)	C1-N1-Si1	123.7(3)		

Schema 82. Nummerierungsschema von **13**.

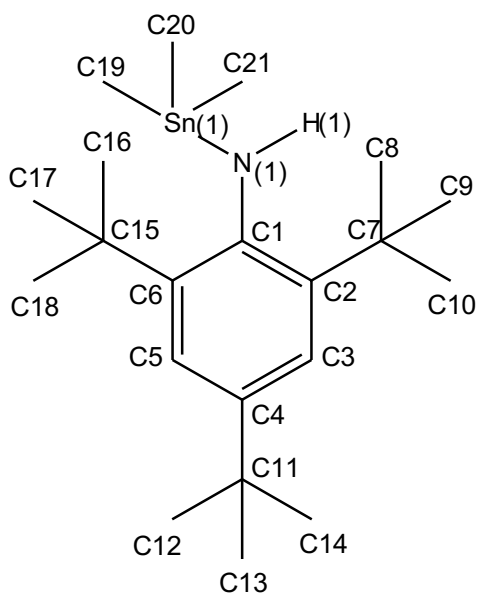


Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **13**.

Sn1-N1	2.053(2)	Sn1-C21	2.134(2)	N1-Sn1-C21	106.4(2)
N1-C1	1.425(3)	C1-N1-Sn1	126.1(2)	Sn1-N1-C1-C2	96.4(2)
Sn1-C19	2.142(2)	N1-Sn1-C19	108.8(2)		
Sn1-C20	2.152(4)	N1-Sn1_C20	108.35(8)		

Schema 83. Nummerierungsschema von **14_α**.

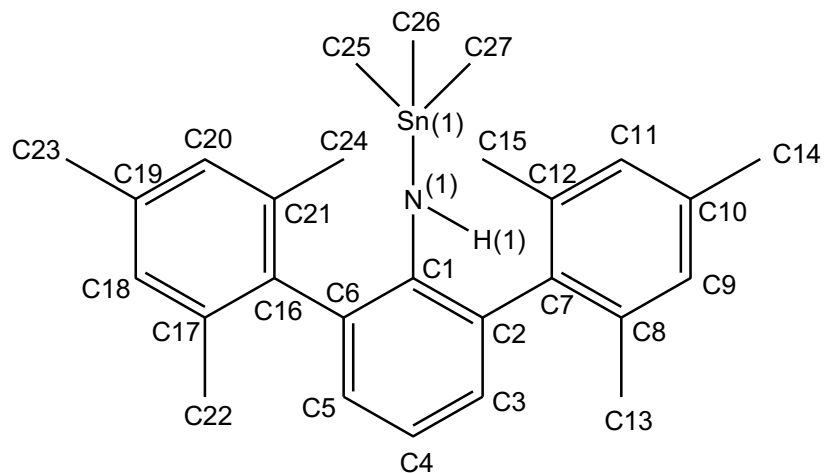


Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **14_α**.

N1-Sn1	2.068(1)	Sn1-N1-H1	109(2)	C25-Sn1-C26	114.03(7)
N1-H1	0.81(2)	Sn1-C27	2.141(2)	C26-Sn1-C27	111.58(7)
N1-C1	1.396(2)	H1-N1-C1	110(2)	N1-Sn1-C27	98.99(7)
Sn1-C25	2.134(2)	C1-N1-Sn1	125.9(1)	Sn1-N1-C1-C2	61.3(2)
Sn1-C26	2.134(2)	N1-Sn1-C25	108.19(6)		

Schema 84. Nummerierungsschema von **14_β**.

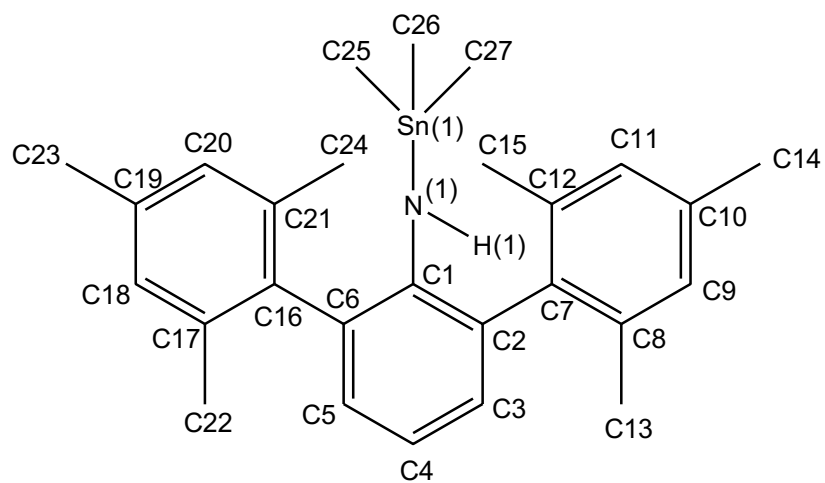


Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **14_β**.

N1-Sn1	2.067(2)	Sn1-C27	2.144(2)	C25-Sn1-C26	116.68(9)
N1-H1	0.78(2)	Sn1-N1-H1	102(2)	C26-Sn1-C27	108.8(1)
N1-C1	1.399(2)	H1-N1-C1	112(2)	C27-Sn1-N1	99.14(8)
Sn1-C25	2.123(2)	C1-N1-Sn1	127.8(2)	Sn1-N1-C1-C2	60.6(3)
Sn1-C26	2.121(2)	N1-Sn1-C25	109.95(8)		

Schema 85. Nummerierungsschema von **15**.

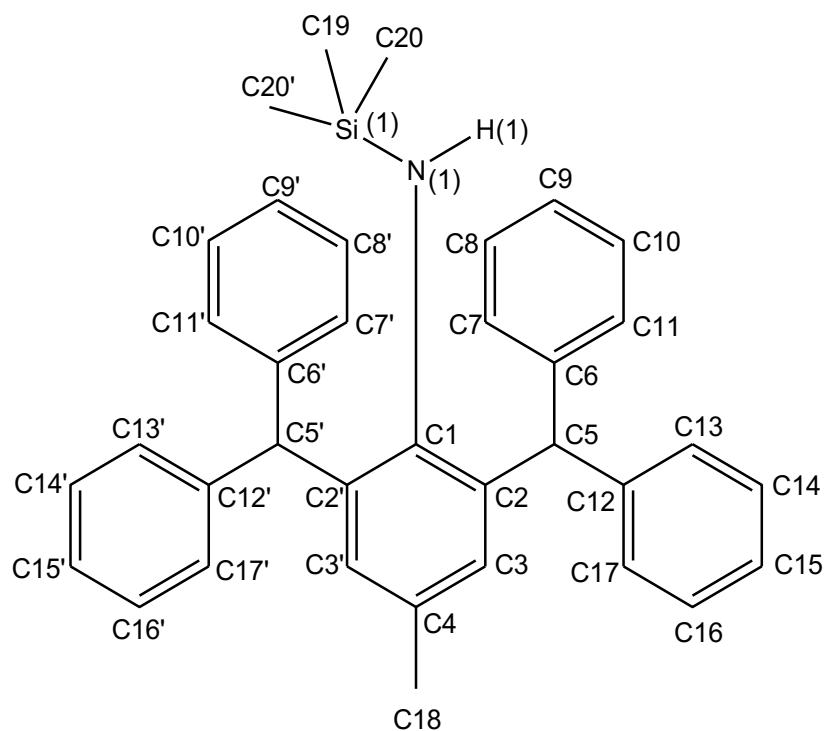


Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **15**.

Sn1-N1	2.051(4)	Sn1-C20	2.135(3)	N1-Sn1-C20	106.7(1)
N1-C1	1.4525(5)	C1-N1-Sn1	121.6(2)	Sn1-N1-C1-C2	89.4(3)
Sn1-C19	2.132(4)	N1-Sn1-C19	104.3(2)		

Schema 86. Nummerierungsschema von **16**.

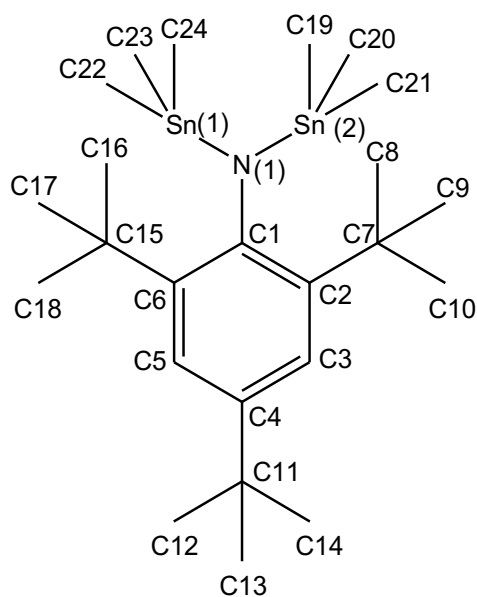


Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **16**.

Sn1-N1	2.060(2)	Sn2-C20	2.147(3)	N1-Sn1-C24	108.3(2)
Sn2-N1	2.069(2)	Sn2-C21	2.154(3)	N1-Sn2-C19	107.4(2)
N1-C1	1.449(4)	C1-N1-Sn1	120.8(2)	N1-Sn2-C20	110.4(2)
Sn1-C22	2.136(3)	C1-N1-Sn2	120.7(2)	N1-Sn2-C21	111.5(2)
Sn1-C23	2.153(4)	Sn1-N1-Sn2	118.4(1)	Sn1-N1-C1-C2	84.7(3)
Sn1-C24	2.149(3)	N1-Sn1-C22	107.2(2)	Sn2-N1-C1-C2	-92.2(3)
Sn2-C19	2.144(3)	N1-Sn1-C23	113.4(2)		

Schema 87. Nummerierungsschema von **17**.

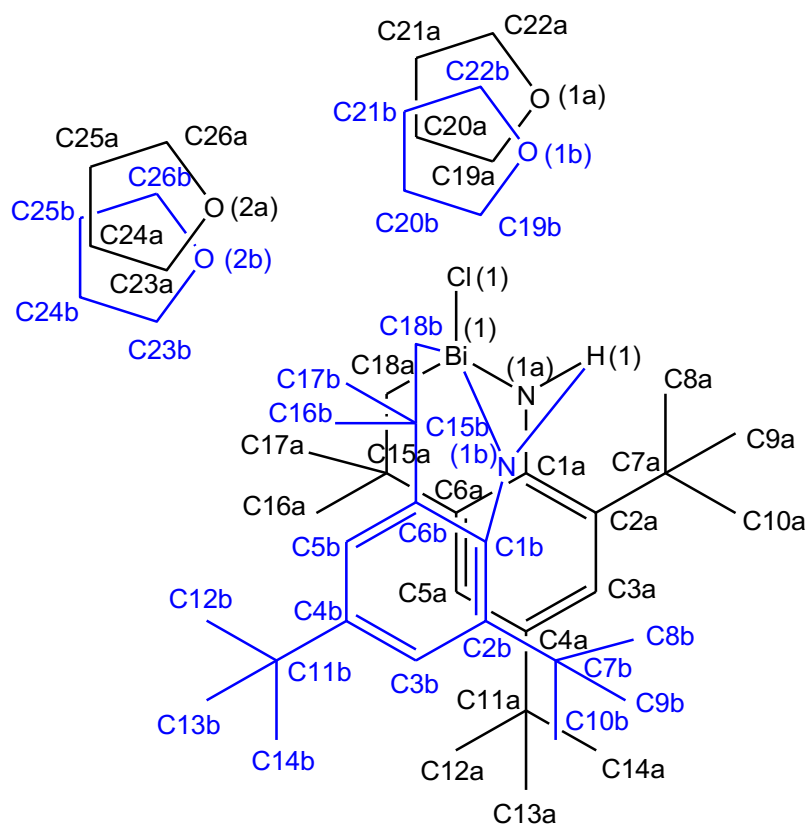


Tabelle 44: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **17**.

Bi1-N1a	2.17(2)	O2b-Bi1	2.73(4)	C18b-Bi1-Cl1	91(2)
Bi1-N1b	2.15(3)	N1a-C1a	1.397(5)	Bi1-N1a-H1	110(2)
Bi1-Cl1	2.5940(8)	N1b-C1b	1.397(7)	Bi1-N1b-H1	119(2)
Bi1-C18a	2.18(2)	Cl1-Bi1-N1a	96.0(5)	H1-N1a-C1a	109(2)
Bi1-C18b	2.33(4)	Cl1-Bi1-N1b	100(1)	H1-N1b-C1b	119(2)
O1a-Bi1	2.96(2)	N1a-Bi1-C18a	87.1(4)	C1a-N1a-Bi1	120.9(6)
O1b-Bi1	3.00(4)	N1b-Bi1-C18b	83.8(8)	C1b-N1b-Bi1	127(1)
O2a-Bi1	2.75(2)	C18a-Bi1-Cl1	89.3(9)		

Schema 88. Nummerierungsschema von **22**.

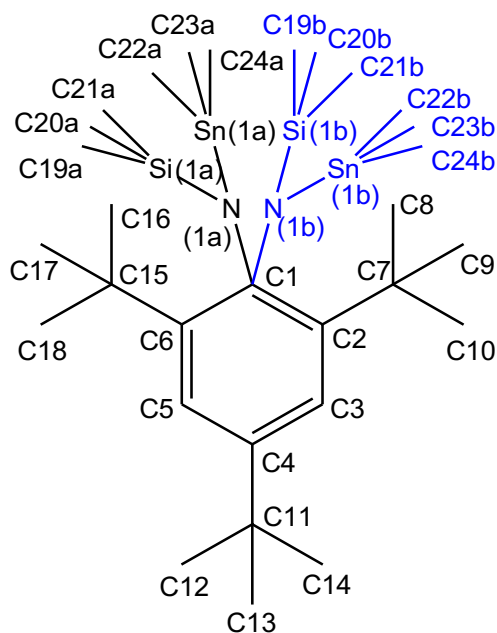


Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **22**.

Sn1a-N1a	2.085(5)	Sn1b-C22b	2.14(2)	C1-N1a-Si1a	131.1(4)
Si1a-N1a	1.737(7)	Sn1b-C23b	2.13(1)	C1-N1a-Sn1a	107.3(3)
Sn1b-N1b	2.069(8)	Sn1b-C24b	2.138(5)	Si1a-N1a-Sn1a	121.3(3)
Si1b-N1b	1.747(9)	Si1a-C19a	1.862(6)	C1-N1b-Si1b	122.7(b)
N1a-C1a	1.456(5)	Si1a-C20a	1.92(2)	C1-N1b-Sn1b	116.8(4)
N1b-C1b	1.472(7)	Si1a-C21a	1.853(9)	Si1b-N1b-Sn1b	120.4(4)
Sn1a-C22a	2.14(2)	Si1b-C19b	1.859(7)	C2-C1-N1a-Sn1a	-91.5(3)
Sn1a-C23a	2.143(6)	Si1b-C20b	1.91(2)	C2-C1-N1b-Sn1b	96.4(7)
Sn1a-C24a	2.156(4)	Si1b-C21b	1.87(1)		

Schema 89. Nummerierungsschema von ***p*-Me₂N-C₆H₄-N₃**.

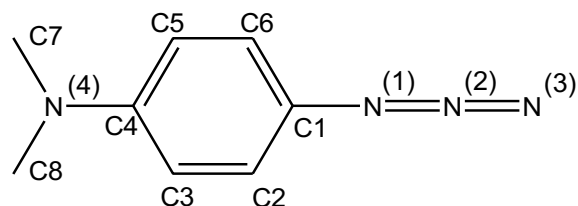


Tabelle 46: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von ***p*-Me₂N-C₆H₄-N₃**.

C1—N1	1.435(3)	N4—C7	1.447(3)	C4—N4—C7	119.1(2)
N1—N2	1.241(3)	N4—C8	1.453(3)	C4—N4—C8	119.2(2)
N2—N3	1.131(3)	N2—N1—C1	115.9(2)	C7—N4—C8	118.4(2)
C4—N4	1.385(3)	N3—N2—N1	173.2(3)	C2—C1—N1—N2	4.9(3)

Schema 90. Nummerierungsschema von **25b**.

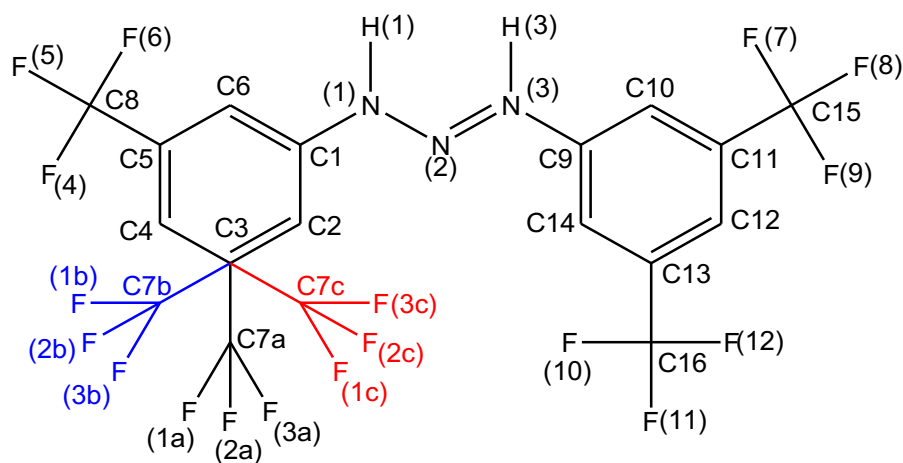


Tabelle 47: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **25b**.

C1-N1	1.404(3)	N3-C9	1.414(3)	N3-N2-N1	112.0(2)
N1-N2	1.297(3)	N2-N1-C1	117.2(2)	N2-N3-C9	116.5(2)
N2-N3	1.291(2)				

Schema 91. Nummerierungsschema von **26**.

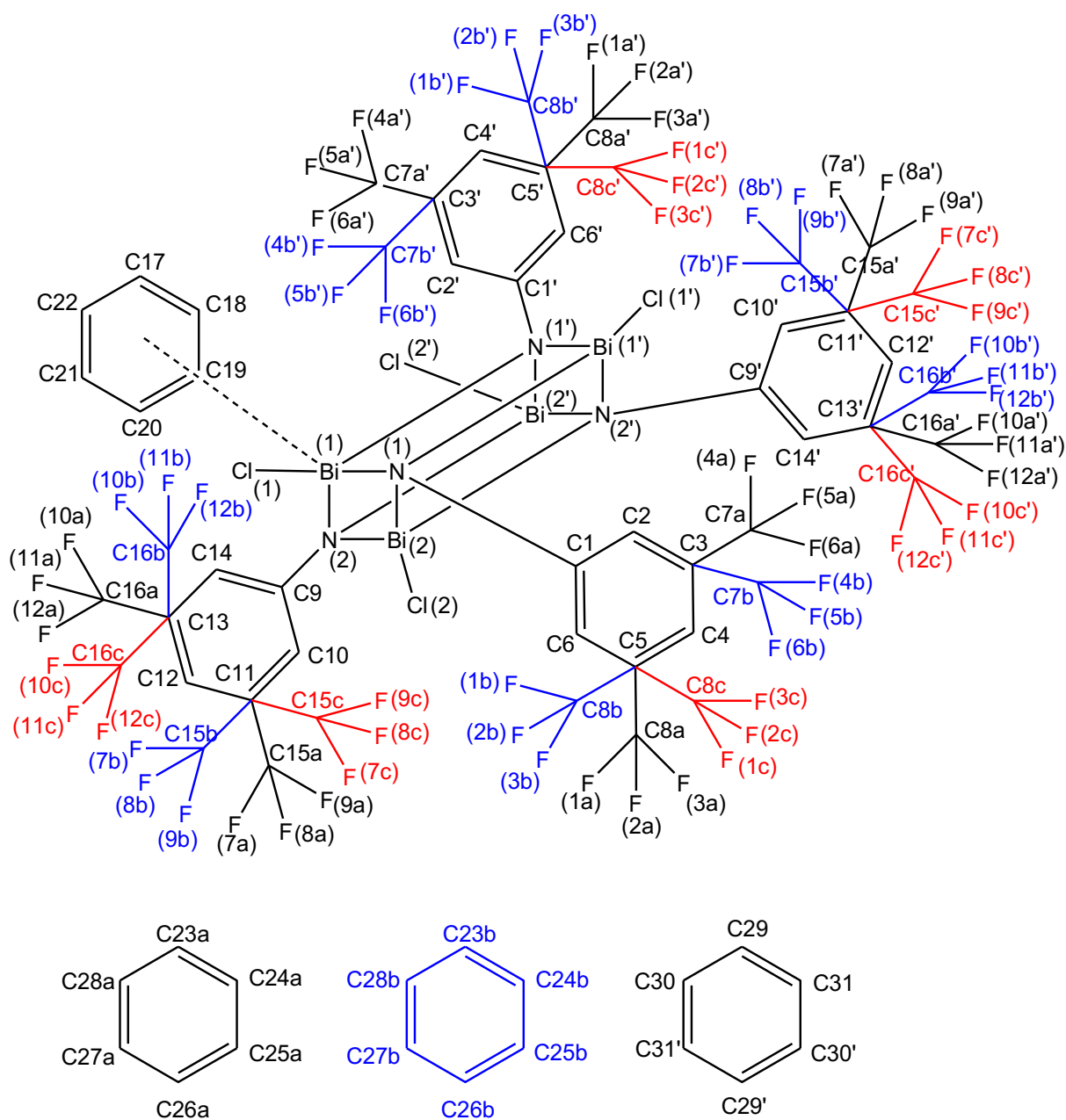


Tabelle 48: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **26**.

Bi1-N1	2.540 (2)	N1-Bi1-Cl1	149.30 (5)	Bi2-N1-Bi1'	102.84 (9)
Bi1-N2	2.212 (2)	N1-Bi2-N2	81.77 (8)	C1-N1-Bi1	115.9 (2)
Bi1-Cl1	2.5940 (7)	N1-Bi2-N2'	75.69 (8)	Bi2-N1-Bi1	94.52 (8)
Bi2-Cl2	2.6020 (7)	N2-Bi2-N2'	72.68 (8)	Bi1'-N1-Bi1	106.49 (9)
Bi2-N2'	2.534 (2)	N1-Bi2-Cl2	84.83 (6)	C9-N2-Bi1	119.2 (2)
N1-C1	1.419 (3)	Bi1-N1'	2.243 (2)	C9-N2-Bi2	111.7 (2)

N2-C9	1.418 (3)	Bi2-N1	2.206 (2)	Bi1-N2-Bi2	103.11 (9)
N2-Bi1-N1'	81.88 (8)	Bi2-N2	2.248 (2)	C9-N2-Bi2'	119.2 (2)
N2-Bi1-N1	75.33 (8)	N2-Bi2-Ci2	81.90 (6)	Bi1-N2-Bi2'	94.01 (8)
N1'-Bi1-N1	73.48 (9)	N2'-Bi2-Ci2	149.74 (5)	Bi2-N2-Bi2'	107.30 (8)
N2-Bi1-Ci1	83.17 (6)	C1-N1-Bi2	123.2 (2)		
N1'-Bi1-Ci1	82.10 (6)	C1-N1-Bi1'	111.5 (2)		

Schema 92. Nummerierungsschema von **27**.

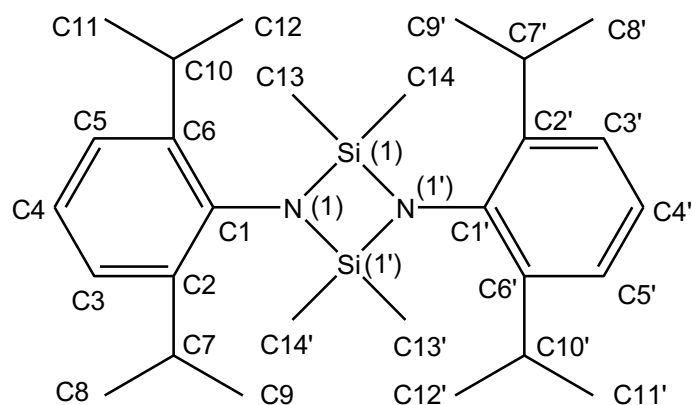


Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27**.

Si1-N1	1.742(2)	N1-C1	1.430(2)	Si1-N1-C1-C2	-91.5(2)
Si1-N1'	1.745(1)	N1-Si1-N1'	86.21(6)	C13-Si1-N1-Si1'	116.17(7)
Si1-C13	1.859(2)	Si1-N1-Si1'	93.79(6)		
Si1_C14	1.858(2)	C14-Si1-C13	106.51(8)		

Schema 93. Nummerierungsschema von **28**.

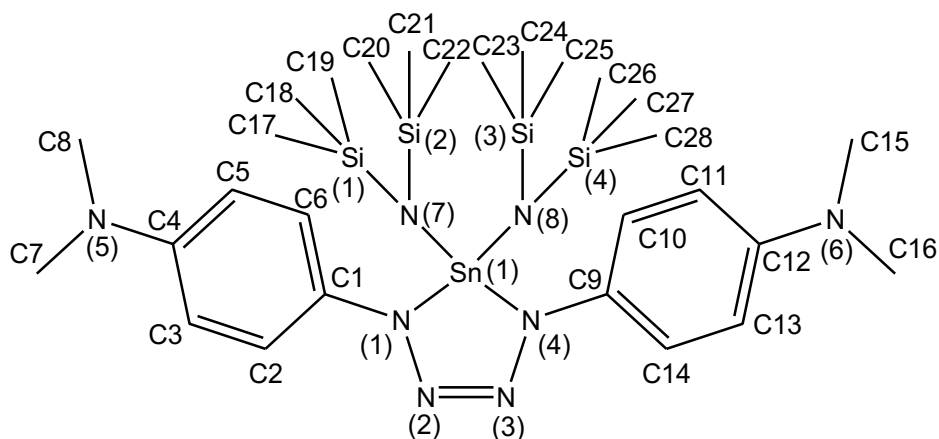


Tabelle 50: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **28**.

Sn1-N1	2.044(2)	N8-Si3	1.751(2)	N2-N1-C1	112.9(2)
Sn1-N4	2.045(2)	N8-Si4	1.754(2)	N2-N1-Sn1	114.1(2)
Sn1-N8	2.028(2)	N8-Sn1-N7	113.2(1)	C1-N1-Sn1	133.1(2)
Sn1-N7	2.036(2)	Si2-N7-Sn1	121.8(2)	N3-N2-N1	117.5(2)
N1-N2	1.375(3)	Si1-N7-Sn1	115.8(1)	N2-N3-N4	117.0(2)
N2-N3	1.272(3)	Si3-N8-Si4	123.0(2)	N3-N4-C9	112.2(2)
N3-N4	1.384(3)	N8-Sn1-N1	126.6(1)	N3-N4-Sn1	113.7(2)
N1-C1	1.426(3)	N7-Sn1-N1	105.0(1)	C9-N4-Sn1	132.2(2)
N4-C9	1.432(3)	N8-Sn1-N4	103.8(1)	Si2-N7-Si1	121.5(2)
N7-Si2	1.754(2)	N7-Sn1-N4	129.19(9)	Si3-N8-Sn1	118.7(1)
N7-Si1	1.765(2)	N1-Sn1-N4	76.66(9)	Si4-N8-Sn1	117.3(1)

Schema 94. Nummerierungsschema von **29**.

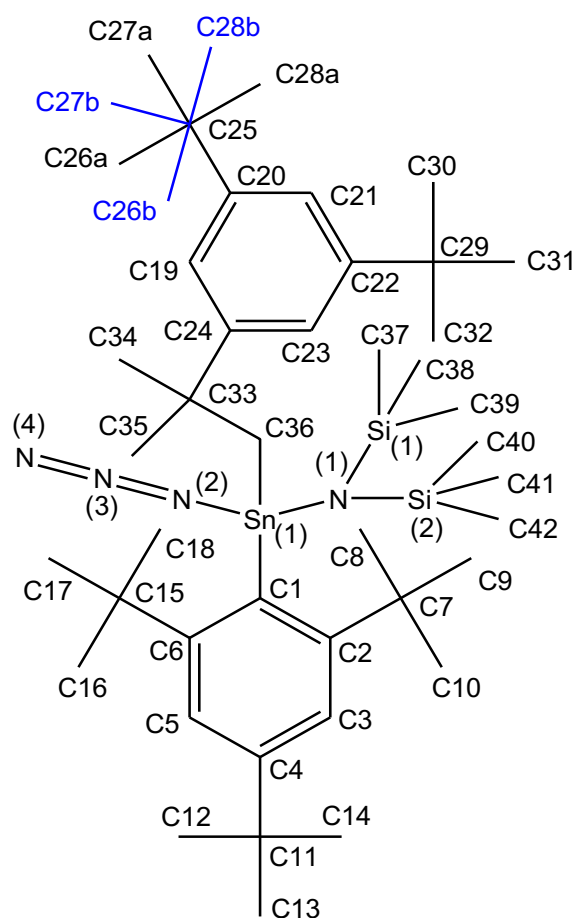


Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **29**.

Sn1-N1	2.068(2)	N1-Si1	1.749(2)	N1-Sn1-C36	118.92(7)
Sn1-N2	2.101(2)	N1-Si2	1.771(2)	C1-Sn1-C36	118.23(7)
Sn1-C1	2.167(2)	N2-N3-N4	175.5(3)	Si1-N1-Sn1	123.77(9)
Sn1-C36	2.169(2)	N1-Sn1-N2	98.51(7)	Si1-N1-Si2	116.95(9)
N2-N3	1.198(3)	N1-Sn1-C1	105.88(7)	Si2-N1-Sn1	117.59(8)
N3-N4	1.147(3)	N2-Sn1-C1	106.56(7)	N3-N2-Sn1	122.3(2)

Schema 95. Nummerierungsschema von 30.

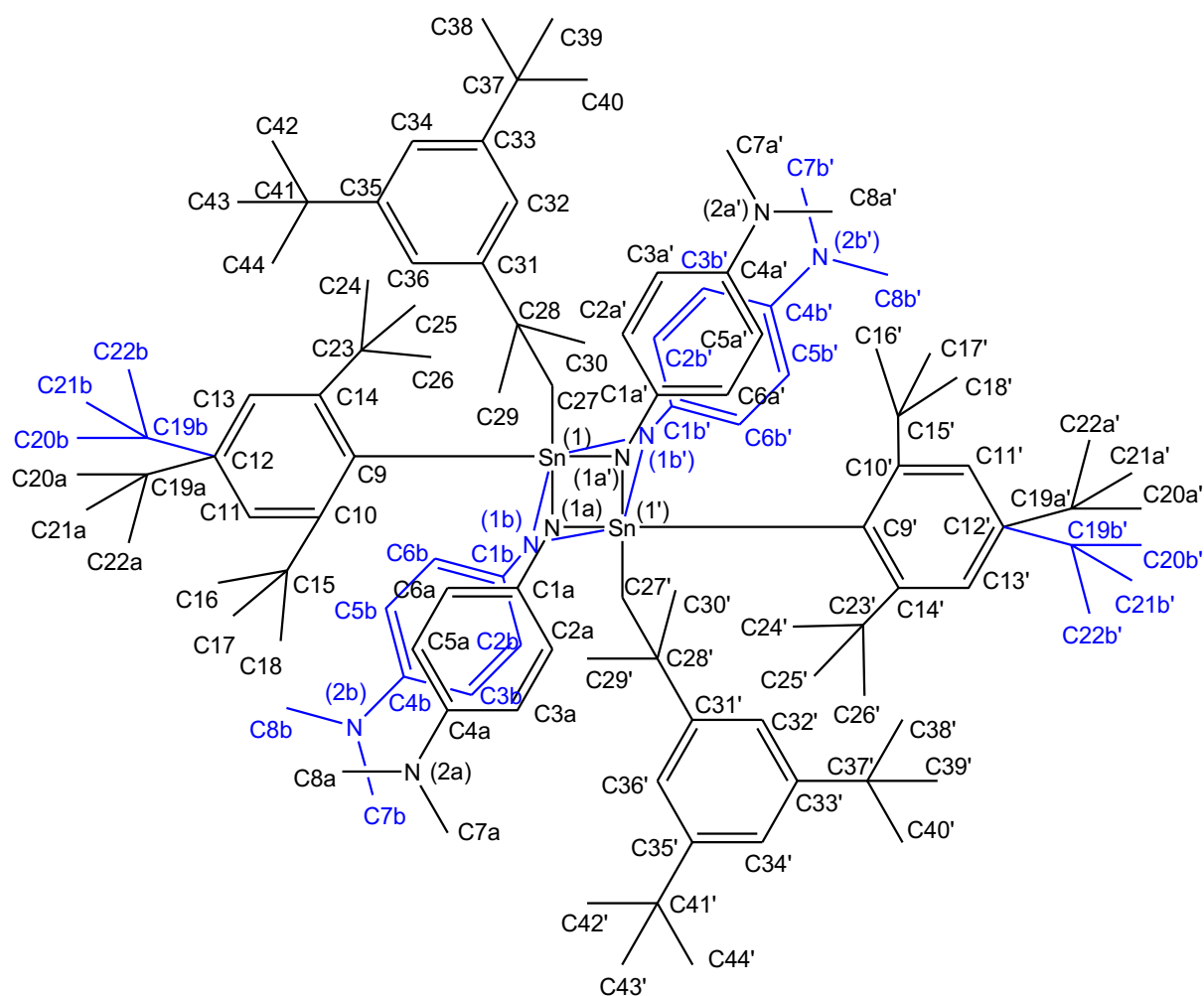


Tabelle 52: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30**.

Sn1-N1a	2.111(5)	Sn1'-N1a-Sn1	100.0(2)	N1b-Sn1-C27	107.7(5)
Sn1-N1a'	2.013(4)	Sn1'-N1b-Sn1	96.1(5)	C27-Sn1-C9	117.88(8)
Sn1-N1b	2.14(2)	C1a-N1a-Sn1	122.4(2)	C1a-N1a-Sn1'	135.5(2)
Sn1-N1b'	2.11(2)	C1b-N1b-Sn1	124.6(8)	C1b-N1b-Sn1'	128.1(5)
Sn1-C9	2.199(2)	N1a'-Sn1-N1a	80.0(2)	C2a-C1a-N1a-Sn1	-122.4(4)
Sn1-C27	2.173(2)	N1a-Sn1-C9	118.1(2)	C2b-C1b-N1b-Sn1	-129(1)
N1a-C1a	1.404(3)	N1b-Sn1-C9	113.4(6)		
N1b-C1b	1.456(7)	N1a-Sn1-C27	105.6(2)		

Schema 96. Nummerierungsschema von **31**.

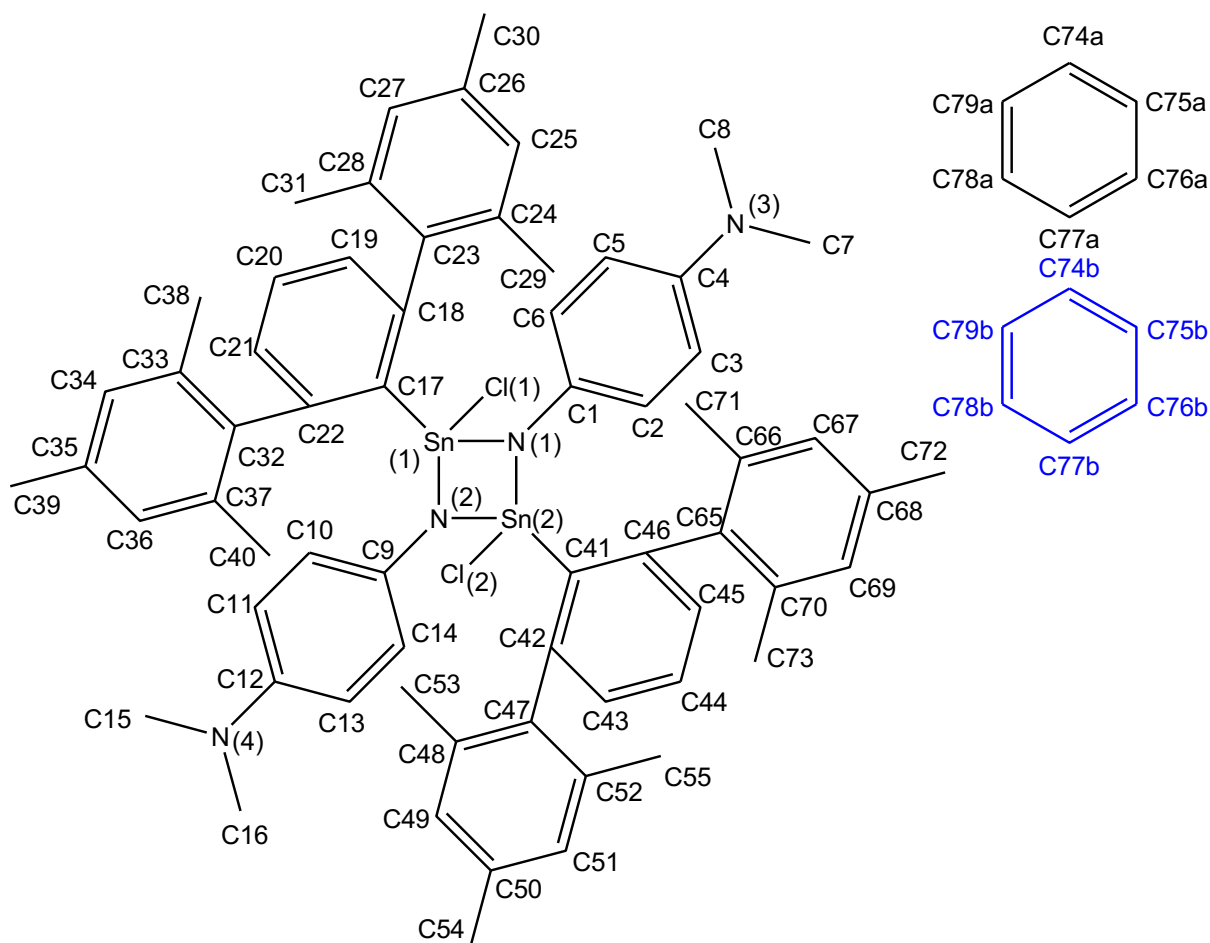


Tabelle 53: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31**.

Sn1-N1	2.032(2)	C1-N1-Sn1	135.0(2)	N2-Sn2-C41	125.7(1)
Sn1-N2	2.039(2)	C1-N1-Sn2	127.0(2)	C41-Sn2-Cl2	113.46(8)
Sn1-C17	2.138(3)	Sn2-N2-Sn1	97.54(9)	C9-N2-Sn1	134.2(2)
Sn1-Cl1	2.3499(8)	Sn2-Cl2	2.3591(8)	C9-N2-Sn2	126.3(2)
Sn2-N1	2.031(2)	N1-Sn1-N2	81.61(9)	Sn1-N1-C1-C2	-141.0(2)
Sn2-N2	2.035(2)	N2-Sn1-C17	119.2(1)	Sn1-N2-C9-C10	161.1(2)
Sn2-C41	2.153(3)	C17-Sn1-Cl1	107.96(8)		
Sn2-N1-Sn1	97.9(1)	N1-Sn2-N2	81.74(9)		

Schema 97. Nummerierungsschema von **31**.

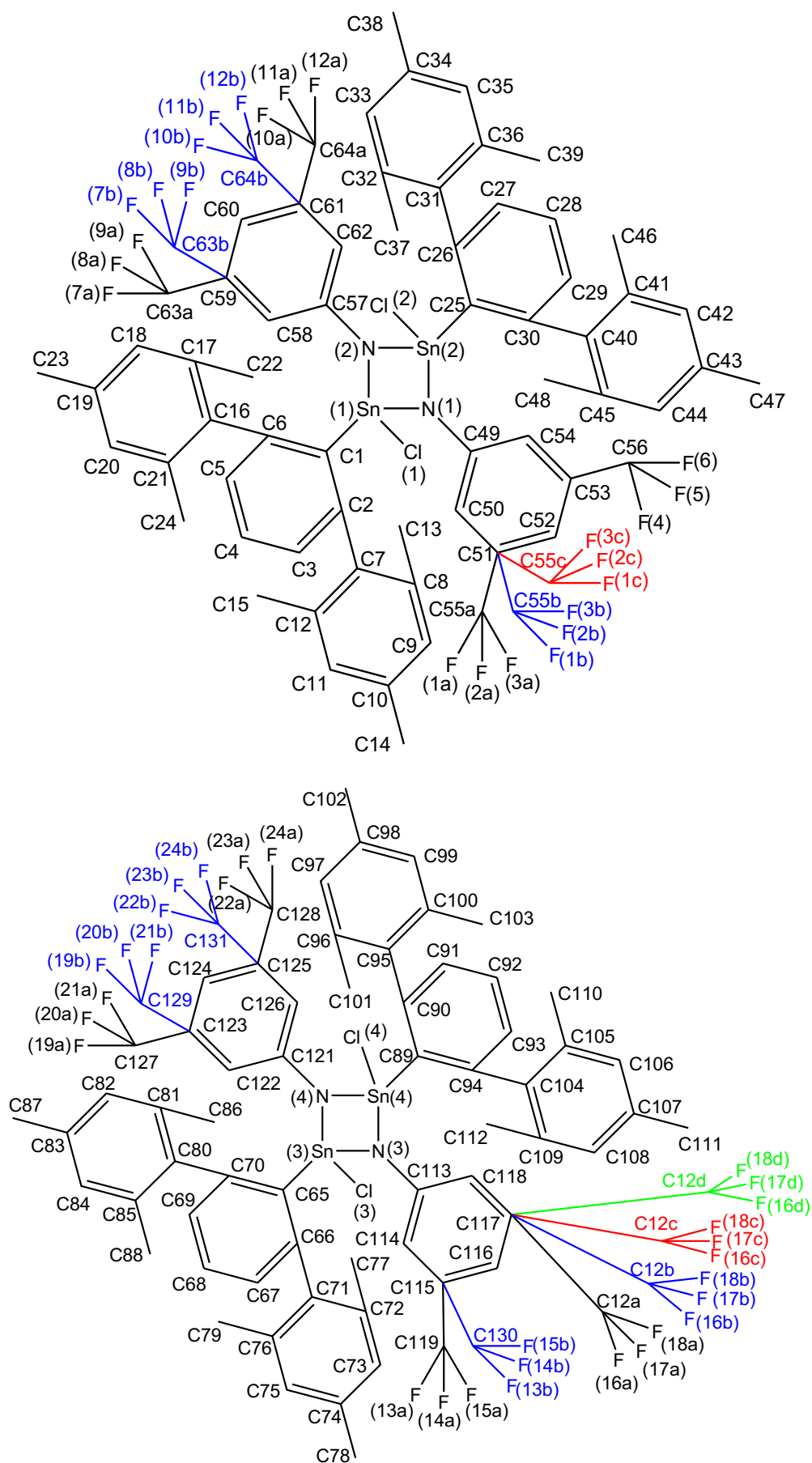


Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31**.

Sn1-N1	2.042(2)	Sn3-Cl3	2.3357(7)	N4-Sn3-N3	80.94(8)
Sn1-N2	2.049(2)	N1-Sn1-N2	81.10(9)	N3-Sn3-C65	120.9(1)
Sn1-C1	2.145(3)	N1-Sn1-C1	121.88(9)	N4-Sn3-C65	120.5(1)
Sn1-Cl1	2.3471(7)	N2-Sn1-C1	131.6(1)	N4-Sn3-Cl3	111.42(6)
Sn2-N1	2.043(2)	N1-Sn1-Cl1	102.19(6)	N3-Sn3-Cl3	110.76(6)
Sn2-N2	2.046(2)	N2-Sn1-Cl1	100.19(6)	C65-Sn3-Cl3	109.67(8)
Sn2-C25	2.128(3)	C1-Sn1-Cl1	113.29(8)	N3-Sn4-N4	81.01(8)
Sn4-N3	2.044(2)	N1-Sn2-N2	81.14(8)	N3-Sn4-C89	124.82(9)
Sn4-N4	2.045(2)	N1-Sn2-C25	121.59(9)	N4-Sn4-C89	127.86(9)
Sn4-C89	2.142(3)	N2-Sn2-C25	117.56(9)	N3-Sn4-Cl4	100.96(6)
Sn4-Cl4	2.3443(7)	N1-Sn2-Cl2	109.82(7)	N4-Sn4-Cl4	102.73(6)
N3-C113	1.395(3)	N2-Sn2-Cl2	111.33(6)	C89-Sn4-Cl4	113.05(8)
N4-C121	1.394(3)	C25-Sn2-Cl2	111.91(7)	C113-N3-Sn4	129.1(2)
Sn2-Cl2	2.3354(3)	C49-N1-Sn1	130.2(2)	C113-N3-Sn3	130.8(2)
N1-C49	1.391(3)	C49-N1-Sn2	130.7(2)	Sn4-N3-Sn3	98.38(9)
N2-C57	1.395(3)	Sn1-N1-Sn2	98.41(9)	C121-N4-Sn4	130.1(2)
C65-Sn3	2.133(3)	C57-N2-Sn2	128.9(2)	C121-N4-Sn3	130.9(2)
Sn3-N4	2.046(2)	C57-N2-Sn1	130.7(2)	Sn4-N4-Sn3	98.37(9)
Sn3-N3	2.046(2)	Sn2-N2-Sn1	98.10(9)		

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds. , *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [2] H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2001**.
- [3] G. G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 169–174.
- [4] N. Burford, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4013–4016.
- [5] N. Burford, T. S. Cameron, K.-C. Lam, D. J. LeBlanc, C. L. B. Macdonald, A. D. Phillips, A. L. Rheingold, L. Stark, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 342–348.
- [6] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [7] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [8] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *123*, 7737–7740.
- [9] R. J. Schwamm, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Organometallics* **2015**, *34*, 2500–2507.
- [10] B. M. Day, M. P. Coles, *Organometallics* **2013**, *32*, 4270–4278.
- [11] W. Clegg, N. a. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, N. Wishart, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1579–1580.
- [12] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4680–4682.
- [13] W. J. Evans, D. B. Rego, J. W. Ziller, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1349–1353.
- [14] D. Dange, A. Davey, J. A. B. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7128–7131.
- [15] U. Wirringa, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4607–4608.
- [16] O. J. Scherer, P. Hornig, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 259–264.
- [17] C. Hering-Junghans, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6053–6059.
- [18] C. Hering-Junghans, M. Thomas, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6713–6717.
- [19] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [20] A. J. Edwards, M. A. Beswick, J. R. Galsworthy, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russell, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 9–14.
- [21] Y. Li, H. Zhu, G. Tan, T. Zhu, J. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5265–5272.

- [22] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7–22.
- [23] M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 373–402.
- [24] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8211–8215.
- [25] C. Hering-Junghans, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13834–13837.
- [26] J. F. Bickley, A. D. Bond, F. García, K. Jantos, G. T. Lawson, M. Mcpartlin, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2002**, 4, 4629–4633.
- [27] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 586–587.
- [28] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782.
- [29] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. Von der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1513–1517.
- [30] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [31] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73–88.
- [32] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6565–6568.
- [33] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2534–2540.
- [34] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 994–1001.
- [35] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3042–3046.
- [36] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3046–3050.
- [37] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6345–6349.
- [38] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- [39] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1119–1124.
- [40] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9136–9140.
- [41] J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6644–6645.
- [42] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8147–8153.
- [43] C. Payraastre, Y. Madaule, J. G. Wolf, T. C. Kim, M. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 157–162.
- [44] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617.
- [45] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7266–7270.
- [46] C. Payraastre, Y. Madaule, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1273–1276.

- [47] U. Wirringa, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1680–1681.
- [48] M. A. Paver, J. S. Joy, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, 2480–2481.
- [49] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [50] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [51] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5327–5331.
- [52] C. Hering, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8212–8224.
- [53] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11437–11440.
- [54] A. Hinz, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6044–6052.
- [55] R. J. Schwamm, B. M. Day, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3778–3787.
- [56] W. Baumann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9672–9675.
- [57] R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10776–10779.
- [58] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5501–5508.
- [59] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [60] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, *27*, 2361–2395.
- [61] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1221–1226.
- [62] H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1837–1843.
- [63] H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1829–1835.
- [64] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2266–2267.
- [65] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J Phys. Chem.* **2009**, *113A*, 5806–5812.
- [66] M. Majewski, V. Snieckus, Eds. , *Science of Synthesis - Houben-Weyl: Methods of Molecular Transformations*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [67] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 18–23.
- [68] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Phys.* **1926**, 36–59.
- [69] K. Seppelt, *Chem. Electronegativ Elem.* **1979**, *12*, 211–216.
- [70] J. M. G. Cowie, A. Valeria, *Polymers - Chemistry and Physics of Modern Materials*,

Crc Press Inc., Bosa Roca, **2008**.

- [71] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [72] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11798–11806.
- [73] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, **2007**.
- [74] K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110–6126.
- [75] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, **1960**.
- [76] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [77] J. E. Huheey, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4033–4035.
- [78] A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, im Druck.
- [79] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1964**, 625, 1944–1951.
- [80] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 295–307.
- [81] T. A. George, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 992–996.
- [82] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *Polyhedron* **1990**, *9*, 245–251.
- [83] S. Diemer, H. Nöth, K. Polborn, W. Storch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 389–400.
- [84] A. G. Lichtscheidl, M. T. Janicke, B. L. Scott, A. T. Nelson, J. L. Kiplinger, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16156–16163.
- [85] E. W. Randall, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3167–3172.
- [86] T. Seifert, W. Storch, M. Vosteen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1343–1349.
- [87] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, S. Pischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 283–290.
- [88] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [89] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 35–50.
- [90] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [91] M. Thomas, Darstellung Und Charakterisierung Niedrig-Koordinierter Bismut-Stickstoff-Verbindungen (M. Sc.-Arbeit), Universität Rostock, **2014**.
- [92] C. Trogler, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 426–431.
- [93] S. W. Lee, G. a Miller, C. F. Campana, M. L. Maciejewski, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5050–5051.
- [94] S. W. Lee, G. A. Miller, C. F. Campana, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1215–1219.

- [95] G. A. Miller, S. W. Lee, W. C. Trogler, *Organometallics* **1989**, 8, 738–744.
- [96] S. W. Lee, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, 9, 1470–1478.
- [97] A. Frenzel, J. J. Buffp, D. R. Powell, T. Müller, R. West, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1579–1583.
- [98] R. I. Michelman, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1993**, 12, 2741–2751.
- [99] J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3105–3123.
- [100] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2247–2253.
- [101] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *Chem. Commun.* **1993**, 497–499.
- [102] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2330–2336.
- [103] K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1809–1811.
- [104] N. C. Norman, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, 87, 167–176.
- [105] S. A. A. Shah, H. W. Roesky, P. Lubini, H.-G. Schmidt, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2810–2811.
- [106] C. Giomini, G. Marrousu, *Edu. Chem.* **1995**, 32, 38.
- [107] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schafer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 105, 1938–1939.
- [108] U. Fooker, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 280–284.
- [109] P. Yang, E. Zhou, B. Fang, G. Hou, G. Zi, M. D. Walter, *Organometallics* **2016**, 35, 2129–2139.
- [110] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920–1925.
- [111] A. A. Auer, D. Mansfeld, C. Nolde, W. Schneider, M. Schürmann, M. Mehring, *Organometallics* **2009**, 28, 5405–5411.
- [112] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3277–3327.
- [113] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [114] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779–5784.
- [115] G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2882–2885.
- [116] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, 29, 1421–1427.
- [117] M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2015**, 34, 3893–3901.

- [118] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641–1650.
- [119] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [120] G. M. Scheldrick, *SHELXS-2014: Program for the Solution of Crystal Structures*, University Of Göttingen, **2014**.
- [121] G. M. Scheldrick, *SHELXL-2014: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University Of Göttingen, **2014**.
- [122] G. M. Scheldrick, *SADABS Vers. 2*, University Of Göttingen, **2004**.
- [123] J. Bresien, A. Hinz, A. Schulz, T. Suhrbier, M. Thomas, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2017**, im Druck.
- [124] R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.
- [125] G. Berthon-Gelloz, M. A. Sieglar, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444–1446.
- [126] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rividre, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1977**, 2004–2009.
- [127] T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 506–510.
- [128] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., *Gaussian09 Rev. E.01*, Gaussian, Inc., Wallingfort CT, **2013**.
- [129] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [130] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [131] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [132] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [133] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [134] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099–11112.
- [135] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, DeGruyter, Berlin, **2007**.